

ZUR CHEMIE DES o-CHINODIMETHANS UND SEINER HOMOLOGEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Martin Bartmann
aus Werl (Westf.)

Bochum 1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0051

ZUR CHEMIE DES o-CHINODIMETHANS UND SEINER HOMOLOGEN

DISSERTATION

**zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Martin Bartmann
aus Werl (Westf.)**

Bochum 1980



Referent: Prof. Dr. W.R. Roth

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1980

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1978 bis April 1980 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Professor Dr. W.R. Roth danke ich für das Thema dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Durchführung.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG	1
2. REAKTIONEN DES o-CHINODIMETHANS	4
2.1. Reaktionen von thermisch generiertem o-Chinodimethan	6
2.1.1. mit Olefinen	8
2.1.2. mit Dienen	15
2.1.2.1. mit Cyclopentadien	17
2.1.2.2. Mechanismus der o-Chino- dimethandimerisation	20
2.1.3. mit Schwefeldioxid	27
2.1.4. mit Sauerstoff	30
2.2. Reaktionen von photochemisch generiertem o-Chinodimethan	34
2.2.1. mit Olefinen	35
2.2.2. mit Dienen	38
2.2.3. mit Sauerstoff	41
2.3. Kinetik der Addition von o-Chinodimethan an Dienophile	46
2.3.1. k-Werte für die Reaktion von o-Chino- dimethan mit einer Auswahl von Dienophilen	47
2.3.2. Aktivierungsparameter der Reaktion von o-Chinodimethan mit trans-1,2- Dichlorethylen	50
3. REAKTIONEN DES NAPHTHOCHINODIMETHANS	54
3.1. mit Olefinen	56
3.2. mit Dienen	60
4. REAKTIONEN DES ANTHROCHINODIMETHANS	62
4.1. mit Olefinen	64
4.2. mit Dienen	66

	<u>Seite</u>
5. SYNTHESE DES ANTHROCYCLOBUTENS	68
6. ZUSAMMENFASSUNG	73
7. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	75
8. LITERATURVERZEICHNIS	145

1. EINLEITUNG

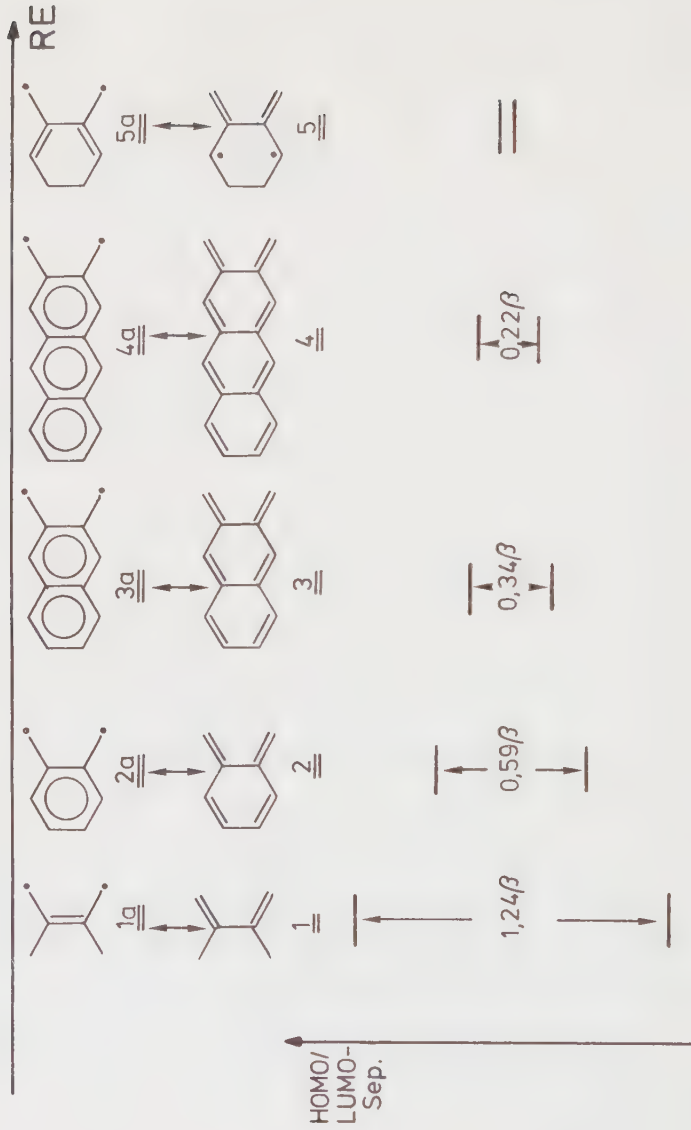
Diradikale, von C. Wentrup [1] als "enfants terribles" der organischen Chemie bezeichnet, werden häufig als Zwischenstufen von photochemischen bzw. thermischen Reaktionen postuliert. Das Bestreben, Reaktionsabläufe vorherzusagen und zu steuern, begründet das aktuelle Interesse für das Studium der Diradikale und ihrer Eigenschaften.

Diradikale sind definitionsgemäß Substanzen, die über zwei ungepaarte Elektronen verfügen, die sich in zwei entarteten oder nahezu entarteten Molekülorbitalen befinden [2]. Nach der HUND'schen Regel sollten diese bevorzugt die parallele Spinorientierung aufweisen, und es resultiert ein Triplett-Grundzustand für das Diradikal.

Mit zunehmender Vergrößerung des Energieunterschieds der beiden nahezu entarteten Orbitale sollte man einen kontinuierlichen Übergang von "echten" Diradikalen mit Triplett-Grundzustand über Substanzen mit mehr oder weniger hohem Diradikalcharakter (den Diradikaloiden) bis hin zu den "normalen" Substanzen mit hoch stabilisiertem Singulett-Grundzustand erwarten.

Da die "echten" Diradikale im Hinblick auf ihre Kurzlebigkeit nur schwer experimentellen Untersuchungen zugänglich sind, bietet es sich an, auf Diradikaloide mit einem abgestuften Diradikalcharakter auszuweichen. Durch Extrapolation der hier gewonnenen Ergebnisse sollte dann die Möglichkeit bestehen, auf die Eigenschaften der "echten" Diradikale zu schließen.

Schema 1: Chinodimethane, eine Verbindungsklasse mit abgestuften Diradikalcharakter [3]



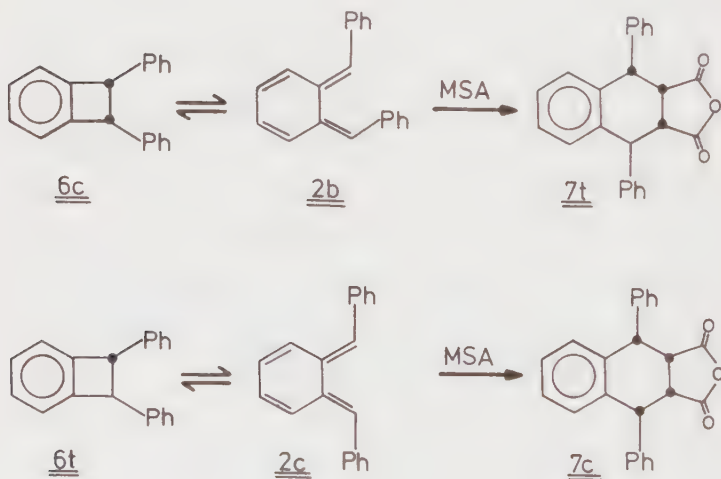
Diradikaloide mit einem abgestuften Diradikalcharakter stehen in den o-Chinodimethanen zur Verfügung. Wie schon Biermann [3] ausführte und aus den Resonanzstrukturen (2a - 4a) des Schemas 1 zu erkennen ist, muß hier mit zunehmendem Anellierungsgrad eine immer größer werdende Resonanzenergie (RE) geopfert werden, um eine Diradikalstruktur zu vermeiden. Endglieder sind auf der einen Seite das 2,3-Dimethylencyclohexa-1,4-diyl(5), das nur noch als "echtes" Diradikal formuliert werden kann, [4 - 7] und auf der anderen Seite das 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (1), dessen Diradikalstruktur ein zu vernachlässigendes Gewicht zukommt [8].

Diese qualitative Abschätzung wird durch quantenmechanische Rechnungen gestützt. Aufgrund von HMO-Betrachtungen nimmt die HOMO/LUMO-Aufspaltung von 0,59 β im Fall des o-Chinodimethans (2) auf 0,22 β im Anthrochinodimethan (4) hin ab [9]. Dieser Trend wird auch durch SCF-Rechnungen bestätigt [10, 11].

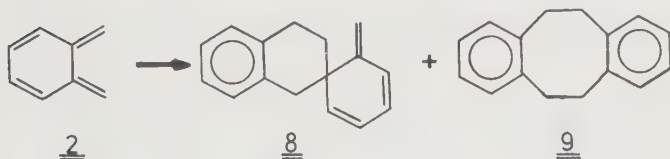
In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob und wie sich dieser abgestufte Diradikalcharakter der Chinodimethane (2 - 4) in ihrem chemischen Verhalten manifestiert. Der Stereochemie ihrer Cycloadditionen mit Olefinen soll dabei besonderes Augenmerk gewidmet werden.

2. REAKTIONEN DES o-CHINODIMETHANS (2)

Obwohl o-Chinodimethan (2) wiederholt in Cycloadditionen verwendet wurde, ist die Stereochemie der Reaktion nicht eindeutig bekannt bzw. sind die Befunde widersprüchlich. So berichtet Huisgen [12], daß die Umsetzung von cis- sowie trans-Diphenylbenzocyclobuten (6c, 6t) mit MSA stereospezifisch zu den Tetrahydronaphthalinderivaten 7t bzw. 7c führt. Die Reaktion wurde als eine Diels-Alder-Addition des MSA an die intermediär gebildeten o-Chinodimethane 2b bzw. 2c formuliert. Die Stereospezifität dieser Reaktion deutet auf einen einstufigen Verlauf dieser [4+2]-Additionen.

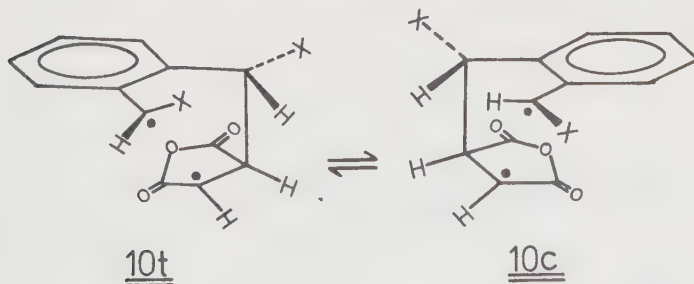


Auf der anderen Seite führt die Dimerisation des o-Chinodimethans (2), wie von mehreren Autoren gezeigt wurde [13-18], stets zu einem Gemisch, bestehend aus dem [4+2]-Addukt 8 sowie dem [4+4]-Addukt 9.



Da für das Dibenzocyclooctadien 9 in Hinblick auf die Orbital-symmetrie eine konzertierte Bildungsweise ausscheidet, zeigt die konkurrierende Entstehung beider Addukte, daß zumindest hier keine energetische Diskriminierung von zweistufigem Reaktionsverlauf und [4+2]-Addition vorliegt.

Man könnte also spekulieren, daß im Falle der von Huisgen untersuchten Reaktion die Spezifität nur deshalb gewahrt bleibt, da hier auch bei einem zweistufigen Verlauf die Rotationsbarriere des Benzylradikals 10 überwunden werden muß, um zu einer Reaktionsverzweigung zu kommen. Die hier beobachtete

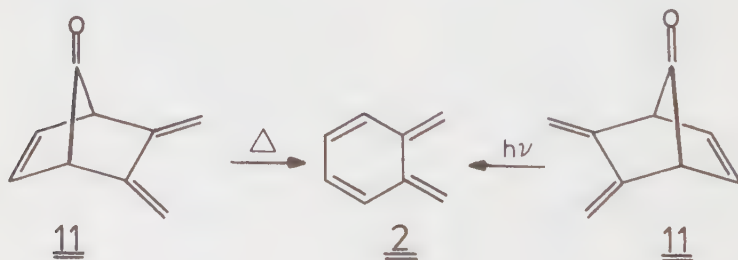


Spezifität ist damit kein überzeugendes Kriterium eines synchronen Reaktionsverlaufs. Zu eindeutigen Aussagen sollte man gelangen, wenn die Struktur des Dienophils so beschaffen ist, daß sie als stereochemische Sonde fungieren kann.

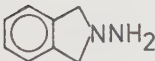
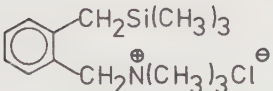
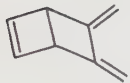
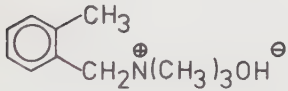
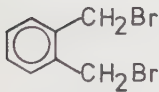
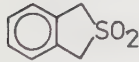
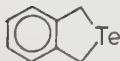
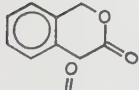
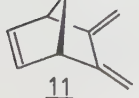
2.1. Reaktionen von thermisch generiertem o-Chinodimethan (2)

Für die Durchführung der geplanten Cycloadditionen bedurfte es einer o-Chinodimethanvorstufe, die es gestattet, unter möglichst milden Bedingungen ohne störende Hilfsreagenzien das o-Chinodimethan (2) zu generieren. Im Hinblick auf vergleichende photochemische Umsetzungen war es wünschenswert, wenn die Freisetzung des o-Chinodimethans (2) auch durch photochemische Anregung möglich wäre.

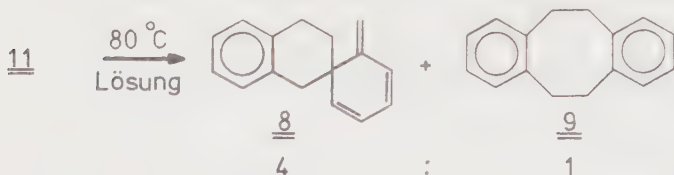
Wie man aus Tabelle 1 leicht erkennt, erfüllt nur das von Biermann [3] synthetisierte 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]-hept-5-en-7-on (11) diese Bedingungen. Das Keton 11 zerfällt oberhalb von 70°C glatt und einheitlich in Kohlenmonoxid und o-Chinodimethan (2); photochemisch ($\lambda \geq 300$ nm) decarboxyliert es ebenfalls sehr effizient, und das einzige Primärprodukt ist ebenfalls o-Chinodimethan (2) [3].



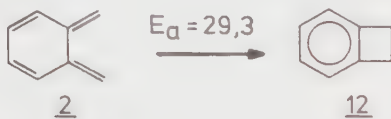
Tab. 1: Vorstufen für o-Chinodimethan (2)

Substrate		Produkte(%)	Lit.
	$\xrightarrow{-40^{\circ}\text{C}}$	[4+2]-Dim. <u>8</u>	14)
	$\xrightarrow[0^{\circ}\text{C}]{\text{HgO}}$	[4+2]-Dim. <u>8</u> (17)	13)
	$\xrightarrow[20^{\circ}\text{C}]{\text{F}^{\ominus}}$	[4+2]-Dim. <u>8</u> (68)	21)
	$\xrightarrow{60^{\circ}\text{C}}$		47)
	$\xrightarrow{60^{\circ}\text{C}}$	[4+2]-Dim. <u>8</u> (5) [4+4]-Dim. <u>9</u> (2)	15)
	$\xrightarrow{\Delta}$	[4+2]-Dim. <u>8</u> (50) [4+4]-Dim. <u>9</u> (20)	16)
	$\xrightarrow[100^{\circ}\text{C}]{\text{Na}}$	[4+4]-Dim. <u>9</u> (40)	17)
	$\xrightarrow{350^{\circ}\text{C}}$	[4+4]-Dim. <u>9</u> (48)	18)
	$\xrightarrow[500^{\circ}\text{C}]{\text{Flow}}$	 <u>12</u>	19)
	$\xrightarrow[565^{\circ}\text{C}]{\text{Flow}}$	 <u>12</u>	20)
	$\xrightarrow[h\nu]{\Delta \text{ o.}}$	<u>12</u> , <u>8</u> , <u>9</u>	3)

Erhitzt man entgaste Lösungen von 11 (0,08%ig) in Toluol drei Stunden auf eine Temperatur von 80°C, so erhält man ein Dimerengemisch aus 4 Teilen 8 und einem Teil 9 [3].



Benzocyclobuten (12) wird unter diesen Bedingungen nicht gebildet. Wie Biermann [3] gezeigt hat, erfordert dieser elektrocyclische Prozeß eine Aktivierungsenergie von 29,3 Kcal/mol und beginnt in Lösung erst oberhalb von 150°C mit der Dimerenbildung zu konkurrieren.



2.1.1. Reaktion mit Olefinen

Die stereochemische Analyse der [4+2]-Cycloaddition des o-Chinodimethans (2) wurde an Hand der Reaktionen mit 1,2-Dichlorethylen, Cycloocten und β -Methylstyrol untersucht. Die bei stereospezifischem Reaktionsverlauf jeweils zu erwartenden Produkte (14 - 19) wurden zu Vergleichszwecken durch Umsetzung der Dienophile mit Benzocyclobuten (12) dargestellt. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten an isolierten Pro-

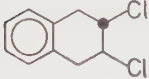
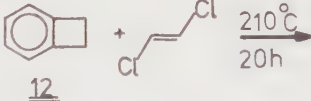
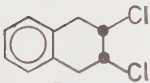
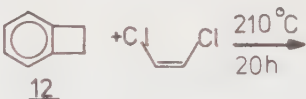
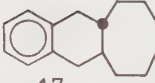
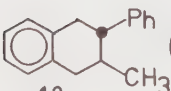
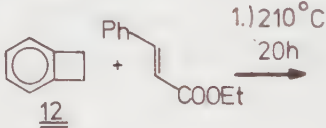
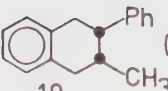
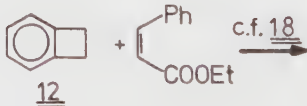
dukten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dabei wurde für die Darstellung von 18 und 19 als Dienophil trans- bzw. cis-Zimtsäureester verwendet und die jeweiligen Produkte und Reduktionen zu den Alkoholen über die Tosylate in die entsprechenden Methylverbindungen überführt. Die Strukturen der Reaktionsprodukte 14 - 19 ergibt sich aufgrund der im experimentellen Teil wiedergegebenen spektroskopischen Eigenschaften.

Die stereochemische Analyse der Addition an das o-Chinodimethan (2) erfolgte in der Weise, daß das bicyclische Keton 11 jeweils zwei Stunden bei 80°C mit einem mehr oder weniger großen Überschuß des Dienophils umgesetzt wurde (entweder in Substanz oder mit Toluol als Lösungsmittel). Die Reaktionen wurden jeweils unter Argon und Ausschluß von Licht durchgeführt. In keinem Fall zeigten die zurückgewonnenen Dienophile eine im Rahmen der Analysengenauigkeit (ca. 0,05%) erkennbare cis $\leftrightarrow$ trans-Isomerisierung. In Tabelle 3 ist das Ergebnis der Umsetzungen zusammengefaßt. Unter den Reaktionsbedingungen zerfällt das Substrat 11 quantitativ.

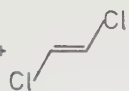
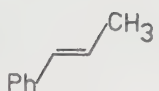
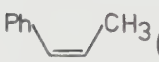
Die Produktzusammensetzung wurde gaschromatographisch ermittelt. An Hand der zuvor dargestellten Vergleichssubstanzen wurden Analysenbedingungen gewählt, die jeweils eine quantitative Diastereomerentrennung (Basislinientrennung) erlaubten, und es wurde sichergestellt, daß die Nachweisgrenze des nicht beobachteten Isomeren $< 0,1\%$ war.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, besitzen die einzelnen Dienophile eine sehr unterschiedliche Reaktivität, was sich in

Tab. 2: Additionsprodukte von 2 an Olefine

Produkt (%)	Reaktion
 <u>14</u> (85)	 <u>12</u> + <chem>Cl/C=C/Cl</chem> $\xrightarrow[20h]{210^{\circ}C}$
 <u>15</u> (45)	 <u>12</u> + <chem>Cl/C=C/Cl</chem> $\xrightarrow[20h]{210^{\circ}C}$
 <u>16</u> (90)	 <u>12</u> + <chem>C1=CCCCCCC1</chem> $\xrightarrow[20h]{210^{\circ}C}$
 <u>17</u> (10)	 <u>12</u> + <chem>C1=CCCCC1</chem> $\xrightarrow[6h]{210^{\circ}C}$
 <u>18</u> (60)	 <u>12</u> + <chem>Ph/C=C/COOEt</chem> $\xrightarrow[20h]{1.) 210^{\circ}C}$
	2.) <chem>LiAlH4</chem> 3.) <chem>TsCl</chem> / <chem>Py</chem> $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$ 4.) <chem>LiAlH4</chem>
 <u>19</u> (73)	 <u>12</u> + <chem>Ph/C=C/COOEt</chem> $\xrightarrow{\text{c.f. } \underline{18}}$

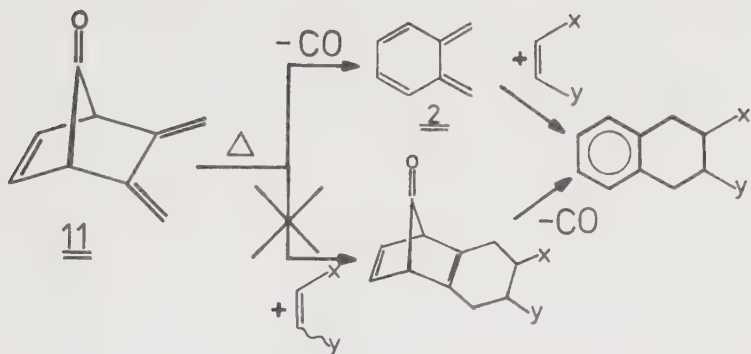
Tab. 3: Analysenergebnisse der Thermolysen von 11

Substrat	Dienophil	Mol.-Verh.	Produkte(%)
<u>11</u>	 (als Lsgm.)	1:9	<u>14</u> (82,4) <u>8</u> + <u>9</u> (17,4)
<u>11</u>	 (als Lsgm.)	1:90	<u>15</u> (44,4) <u>8</u> + <u>9</u> (54,9)
<u>11</u>	 (als Lsgm.)	1:20	<u>16</u> (43) <u>8</u> + <u>9</u> (56)
<u>11</u>	 2 mol/l	(in Toluol) 1:11	<u>17</u> (99,9)
<u>11</u>	 (als Lsgm.)	1:15	<u>18</u> (95) <u>8</u> + <u>9</u> (5)
<u>11</u>	 (als Lsgm.)	1:15	<u>19</u> (47) <u>8</u> + <u>9</u> (52)

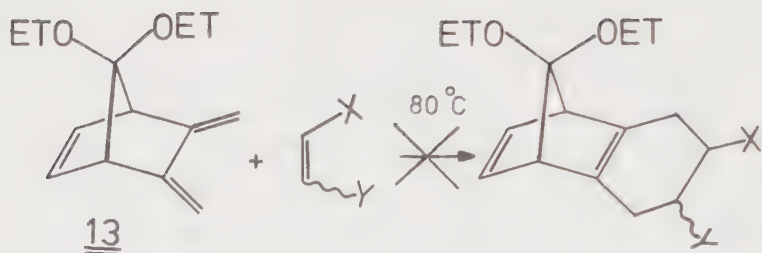
den verschiedenen Verhältnissen von Abfangprodukten zu Dimeren und den teilweise sehr unterschiedlichen Substratkonzentrationen manifestiert. Übereinstimmend erwiesen sich die cis-Olefine als deutlich schlechtere Abgänger als die analogen trans-Isomeren. Hieraus resultiert, daß nur dann mit den cis-Olefinen signifikante Aussagen möglich sind, wenn diese eine Isomerenreinheit aufweisen, die größer ist, als der jeweilige Reaktivitätsunterschied. Um diesen Ansprüchen zu genügen, wurde das cis-1,2-Dichlorethylen und das cis- β -Methylstyrol durch mehrmalige fraktionierte Destillation bzw. präparative Gaschromatographie auf über 99,95% angereichert.

Wie Tabelle 3 zeigt, erfolgt die Cycloaddition in allen Fällen in den Grenzen der Analysengenauigkeit von 99,9% stereospezifisch. Um sicherzustellen, daß es sich bei den Umsetzungen mit dem Keton 11 in der Tat um eine Addition an das o-Chinodimethan (2) handelt und nicht um die Diels-Alder-Reaktion mit dem Substrat 11, die gefolgt von spontaner Decarbonylierung die beobachtete stereospezifische Adduktbildung erklären könnte, wurden zwei Typen von Experimenten durchgeführt.

Schema 2: Reaktionsverlauf der Thermolyse von 11 in Gegenwart von Olefinen



Zum einen wurde geprüft, ob unter den Reaktionsbedingungen von 80°C Diels-Alder-Reaktionen des Diäthylketals 13 mit den eingesetzten Dienophilen erfolgten. Dazu wurde das Ketal 13 mit einem entsprechenden Überschuß an Olefin (analog zu der Reaktion mit dem Keton 11 drei Stunden in einem NMR-Röhrchen auf 80°C erhitzt und die Intensität der scharfen NMR-Signale der exo-Methylenprotonen von 13 gegen Methylenchlorid als innerer Standard verfolgt. Mit keinem der eingesetzten Dienophile konnte eine Cycloaddition beobachtet werden.



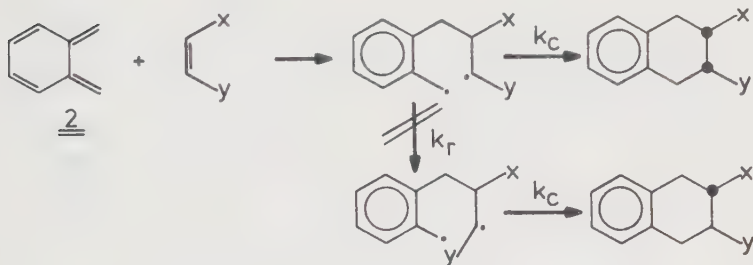
Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Ketons 11 nicht von der Konzentration des eingesetzten Dienophils beeinträchtigt wird.

$$\frac{-d[\underline{11}]}{dt} = f(C_{\text{Dienophil}})$$

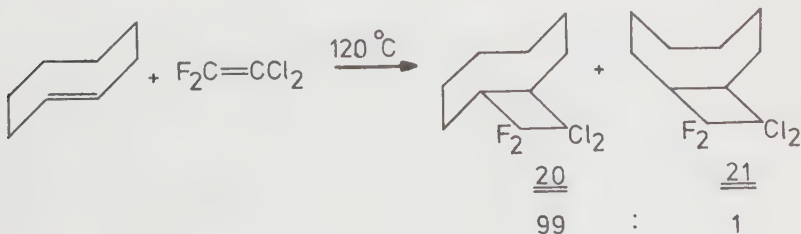
Zwei Lösungen gleicher Konzentration an Keton 11 aber um den Faktor 5 unterschiedlicher Konzentration des jeweiligen Dienophils wurden dazu bei 75°C im NMR-Röhrchen thermolysiert und NMR-spektroskopisch wurde die Intensität der scharfen NMR-Signale der exo-Methylenprotonen des Ketons 11 gegen Methylenchlorid als innerer Standard verfolgt. Man beobachtete in keinem Fall einen Unterschied der Abnahmegeschwindigkeit dieser Signale. Augenscheinlich ist es das o-Chinodimethan (2), das mit dem Dienophil reagiert (cf. Schema 2), und zwar in der hoch stereospezifischen Additionsweise.

2.1.2. Reaktionen mit Dienen

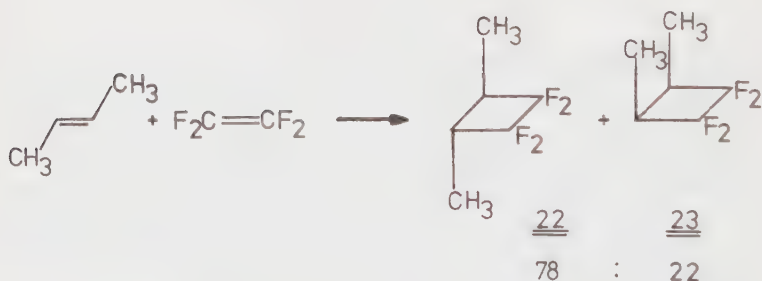
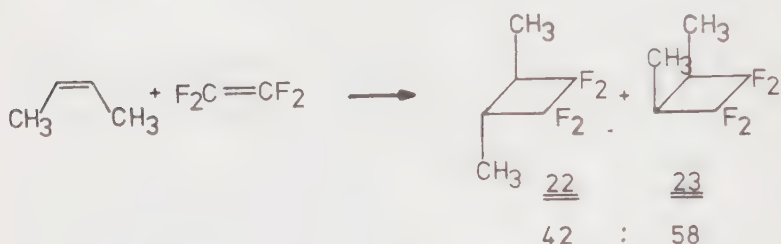
Die Beobachtung stereospezifischer [4+2]-Cycloadditionen von o-Chinodimethan (2) mit verschiedenen Dienophilen zeigt, daß die Reaktion einstufig erfolgt oder daß bei einem zweistufigen Reaktionsverlauf die mit der Cyclisierung konkurrierende Rotation so langsam ist, daß es nicht zu einer beobachtbaren Reaktionsverzweigung kommt ($k_c \gg k_r$).



Diese letztere Betrachtungsweise findet ihren Ursprung nicht zuletzt in den Untersuchungen von Bartlett zum Mechanismus der [2+2]- bzw. [4+2]-Cycloaddition. So beobachtete er [22], daß die zweistufig verlaufende [2+2]-Cycloaddition von 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen an trans-Cycloocten das trans-Addukt 20 sowie das cis-Addukt 21 im Verhältnis von 99 : 1 liefert.



Die analoge Reaktion mit cis-Cycloocten erfolgt ebenfalls unter bevorzugter Retention der Konfiguration des Acht-Rings (21 : 20 = 96 : 4). Bei der ebenfalls zweistufig verlaufenden [2+2]-Cycloaddition von Tetrafluorethylen an cis- und trans-2-Buten beobachtete Bartlett [23] dagegen jeweils beträchtliche Anteile der Additionsprodukte mit invertierter Konfiguration der 2-Butene.



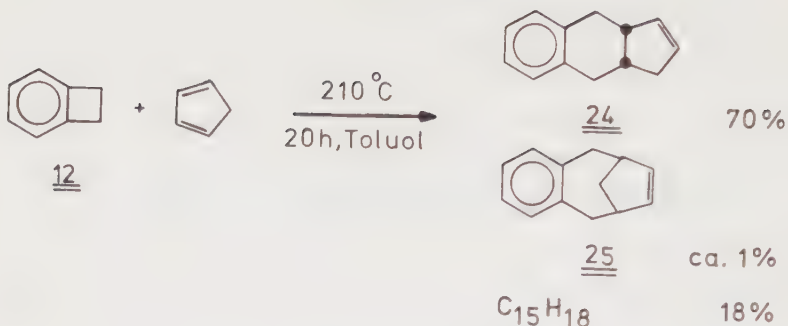
Ohne umfassend auf die Untersuchungen von Bartlett einzugehen, machen diese Beispiele deutlich, daß bei einem zweistufigen Reaktionsverlauf die Stereoselektivität sehr unterschiedlich sein kann. Offenbar begünstigen hohe Reaktivität und sterische Wechselwirkungen die Selektivität der Cyclo-

additionen. Aufgrund der erwartungsgemäß hohen Reaktivität des o-Chinodimethans (2) als Dienkomponente in [4+2]-Cycloadditionen sind damit die stereochemischen Aussagen mit Vorbehalten behaftet. Es schien daher angebracht, den Reaktionen des o-Chinodimethans (2) mit einfachen Olefinen als Dienophil seinen Cycloadditionen mit Dienen vergleichend gegenüberzustellen.

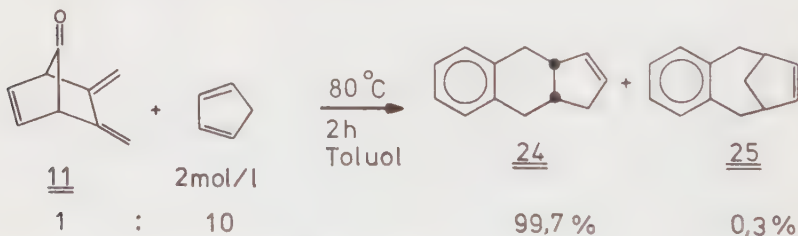
Während es bei der Reaktion mit Olefinen nur die Möglichkeit einer ein- bzw. zweistufigen [4+2]-Cycloaddition bzw. einer Konkurrenz zwischen beiden Reaktionen gibt, sollte bei der Reaktion von o-Chinodimethan (2) mit Dienen prinzipiell neben der [4+2]-Addition auch die [4+4]-Addition beobachtet werden können.

2.1.2.1. Reaktion mit Cyclopentadien

Das schon von Alder [24] beschriebene [4+2]-Addukt 24 aus 2 und Cyclopentadien erhielten wir neben Oligomeren des Cyclopentadiens durch Thermolyse von Benzocyclobuten (12) in Gegenwart von Cyclopentadien. Daneben wird in ca. 1%iger Ausbeute ein Produkt gebildet, das aufgrund seiner Retentionszeit (GC, zwei Säulen) identisch ist mit dem [4+4]-Addukt 25, dessen Synthese und Charakterisierung im Kap. 2.2. beschrieben wird.

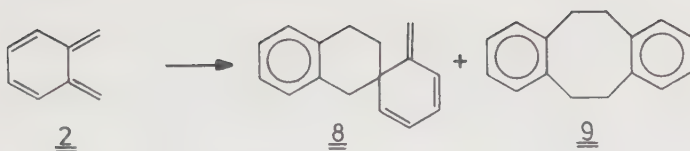


Setzte man 11 unter den üblichen Bedingungen (80°C , 2 Std.) mit einem 10fachen Überschuß an Cyclopentadien in Toluol als Lösungsmittel um, so beobachtete man neben geringen Mengen des Dicyclopentadiens die Bildung des [4+2]-Addukts 24 und des [4+4]-Addukts 25 im Verhältnis von 99,7 : 0,3.

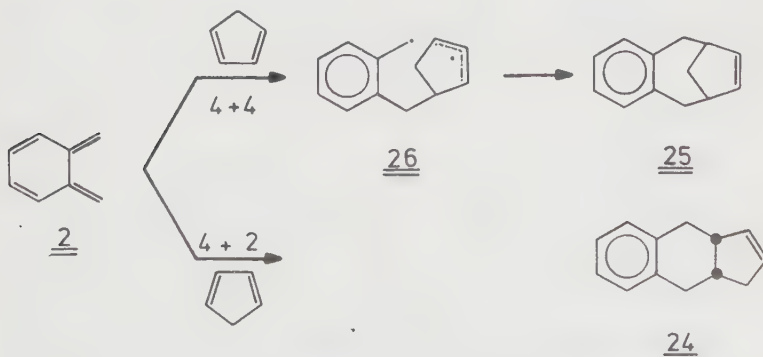


Beide Addukte (24 und 25) waren unter den gewählten Reaktionsbedingungen uneingeschränkt stabil.

Die Beobachtung der konkurrierenden Bildung der [4+2]- und [4+4]-Addukte 24 und 25 stellt diese Reaktion in Parallele zu der Dimerisation des o-Chinodimethans (2), bei der ebenfalls [4+2]- und [4+4]-Reaktion miteinander konkurrieren.



Da [4+4]-Cycloadditionen, den Woodward-Hoffmann-Regeln entsprechend [25], einen zweistufigen Reaktionsverlauf nehmen, wird nahegelegt, daß auch bei der Umsetzung des o-Chinodimethans (2) mit Dienen ein intermediäres Diradikal durchlaufen wird. Da auf der anderen Seite die Umsetzungen des o-Chinodimethans (2) mit Olefinen mit hoher Stereoselektivität erfolgten, kommt man nur dann zu einer konsistenten Betrachtung unserer Ergebnisse, wenn man für die [4+2]- und [4+4]-Addition konkurrierende Reaktionswege ohne ein gemeinsames Zwischenprodukt postuliert.



Zur Erhärtung dieser Vorstellung wurde die Dimerisation des o-Chinodimethans (2) näher untersucht.

2.1.2.2. Mechanismus der o-Chinodimethandimerisation

Für die Charakterisierung von synchronen und nichtsynchrone Prozessen sind wiederholt die Aktivierungsvolumen herangezogen worden [26]. Eindeutige Aussagen waren dabei vor allem bei Cycloadditionsreaktionen möglich. Hier ist die Reaktion mit einer substantiellen Volumenänderung verbunden, da die Molzahl sich ändert. Damit wird die Geschwindigkeit der Reaktion eine Funktion des Drucks:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad [26] \quad (1)$$

$\Delta V^\ddagger$ gibt dabei die Volumenänderung an, die sich beim Übergang von den Edukten zum Übergangszustand ergibt. Da die Änderung des Molvolumens direkt an die Ausbildung neuer Bindungen geknüpft ist, sollten die Aktivierungsvolumen von synchronen Prozessen grundsätzlich größer als die von mehrstufigen Prozessen (für nicht ionische Prozesse) sein. Wie ein großes experimentelles Material zeigt, ist das in der Tat der Fall [26,27]. Einige representative Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt (S. 21).

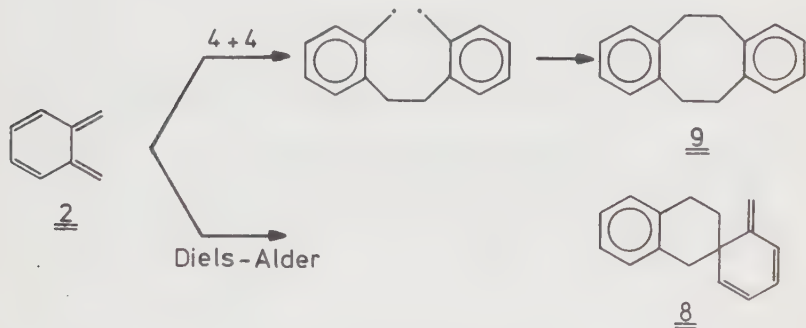
Auf diesem Hintergrund ist zu fordern, daß im Falle von konkurrierenden Prozessen eine Diskriminierung durch Druckänderung dann zu erwarten ist, wenn wir es mit einem System von synchroner und nichtsynchrone Additionsreaktion zu tun haben. Mit Erfolg ist diese Methode bei mechanistischen Analysen sowie in der Synthese angewendet worden [26].

Tab. 4: Aktivierungsvolumina für einige Reaktionstypen [26,27]

Reaktionstyp	ΔV^* [cm ³ /mol]
Bindungsbruch	+ 10
Bindungsbildung	- 10
Diffusionskontrolle	> + 20
Ionisation	- 20
Neutralisation	+ 20
Cope-, Claisenumlagerung	- 8 bis - 15
Diels-Alder-Reaktion	-25 bis - 50

Im Falle der Dimerisation des o-Chinodimethans (2) sollte man entsprechend dem Schema 3 erwarten, daß mit steigendem Druck die Bildung des [4+4]-Addukts 9 zunehmend zugunsten der Spiroverbindung 8 abnimmt.

Schema 3: Mechanismus der Dimerisation des o-Chinodimethans (2)



Wir thermolysierten Lösungen von 11 in Toluol (ca. 2%ig) in Gegenwart von Diphenyläther als innerem Standard unter identischen Bedingungen bei Raumdruck (= 1 bar) und bei

2,7 k bar* und bestimmten gaschromatographisch die Ausbeute an den gebildeten Dimeren 8 und 9, deren Verhältnis direkt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für ihre Bildung widerspiegelt.

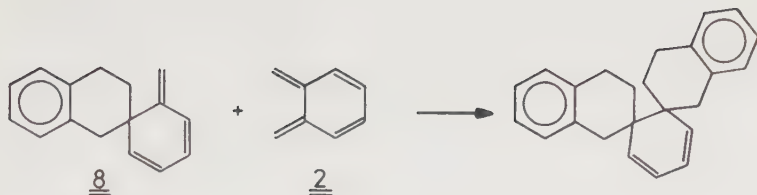
Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 5 angegeben.

Tab. 5: Druckeinfluß auf die Dimerisation des o-Chinodimethans (2)

Substrat	Reak.-Bed.	Druck [bar]	<u>8</u>	<u>9</u> in %
<u>11</u> 0,13 mol/l	80°C 2h, Lösung	1	77	23
<u>11</u> 0,13 mol/l	80°C 2h, Lösung	2700	84	16

Wenngleich sich das Dimerenverhältnis im erwarteten Sinn ändert, zeigte die Auswertung über den zugesetzten Standard, daß bei der Druckerhöhung substantielle Mengen höhermolekularer Substanzen gebildet worden waren. Eine naheliegende Erklärung für diese Substanzen ist die bei höheren Drucken zunehmend günstiger werdende Reaktion der Spiroverbindung 8 mit dem intermediär gebildeten o-Chinodimethan (2).

*Für die Überlassung der diese Untersuchungen ermöglichenden Apparatur (cf. 7.6.) sei Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider gedankt.



Als [4+2]-Cycloaddition sollte diese Reaktion ein negatives Aktivierungsvolumen besitzen und bei Druckerhöhung begünstigt werden.

Diese störende Reaktion sollte sich als bimolekulare Reaktion zurückdrängen lassen, wenn man die stationäre Konzentration des o-Chinodimethans (2) klein hält. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die obigen Druckversuche unter Zusatz von trans-1,2-Dichlorethylen (t-DCE, c = 1 mol/l) wiederholt. Das Ergebnis ist in Tabelle 6 festgehalten.

Tab. 6: Druckeinfluß auf die Dimerisation von 2 in Gegenwart von trans-1,2-Dichlorethylen (t-DCE)

Substrate	Rea.-Bed.	Druck [bar]	Produkt	(%)	<u>8/9</u>
<u>11</u> + t-DCE	80°C	1	<u>14</u>	(33,5)	78/22
	2 h		<u>8</u>	(52)	
	0,13 mol/l 1 mol/l Toluol		<u>9</u>	(14,4)	
<u>11</u> + t-DCE	80°C	2700	<u>14</u>	(59,9)	94/6
	2 h		<u>8</u>	(37,5)	
	0,13 mol/l 1 mol/l Toluol		<u>9</u>	(2,6)	

In Übereinstimmung mit dem in Schema 3 formulierten Mechanismus wird die [4+2]-Cycloaddition des o-Chinodimethans (2) mit

trans-Dichlorethylen durch Druckerhöhung begünstigt, und der Anteil des Abfangprodukts 14 steigt von 33,5% auf 59,9%. Bedingt durch die Geschwindigkeitserhöhung der Abfangreaktion wird die "steady state"-Konzentration des o-Chinodimethans (2) gesenkt und die Dimerenbildung zurückgedrängt. Der Anteil beider Dimeren 8 und 9 wird durch die Druckerhöhung gesenkt, wobei die Absenkung von 8 jedoch wesentlich geringer ist, als die von 9 (-28% vs. -82%). Die Druckerhöhung begünstigt auch hier die Bildung des [4+2]-Dimeren 8 auf Kosten des [4+4]-Addukts 9.

Nimmt man an, daß die Bildung des [4+4]-Dimeren 9 ein zweistufiger Prozeß ist, bei dem die Ausbildung der ersten Bindung geschwindigkeitsbestimmend sein sollte, so ist es sinnvoll (cf. Tab. 4), für diese Reaktion einen $\Delta V^\ddagger$ -Wert von ca. $-10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ anzusetzen. Damit ergibt sich aus der Näherungsformel (2)

$$\frac{\Delta \ln k}{\Delta P} = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (2)$$

mit $\Delta P = 2700 \text{ bar}$ ein Verhältnis von 2,54 für die Geschwindigkeit der Bildung von 9 bei 2700 bar bzw. 1 bar.

$$\frac{k_{2700}}{k_1} = 2,54 \quad (\underline{2} \rightarrow \underline{9})$$

Obwohl der Anteil an 9 abgenommen hat, hat seine Bildungsgeschwindigkeit, absolut gesehen, zugenommen. Wenn die relative Abnahme von -82% noch mit einer Beschleunigung um den Faktor 2,54 verbunden ist, so müssen die Reaktionen, die weniger

stark abgenommen oder sogar zugenommen haben, eine bedeutend größere Beschleunigung durch die Druckerhöhung erfahren haben.

$$\text{wenn:} \quad \frac{2,6\% \text{ (9)}}{14,4\% \text{ (9)}} \cong \frac{k_{2700}}{k_1} = 2,54$$

$$\text{dann:} \quad \frac{37,5\% \text{ (8)}}{52\% \text{ (8)}} \cong \frac{k_{2700}}{k_1} = 10,1$$

$$\text{und} \quad \frac{59,9\% \text{ (14)}}{33,5\% \text{ (14)}} \cong \frac{k_{2700}}{k_1} = 25,1$$

Unter diesen Voraussetzungen kann man für die Bildung von 8 und 14 mit Hilfe der Näherungsformel (2) folgende Aktivierungsvolumina abschätzen:

$$\Delta V^* \quad \underline{2} \rightarrow \underline{8} = - 24,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta V^* \quad \underline{2} \rightarrow \underline{14} = - 34,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Damit fallen die Werte der Aktivierungsvolumina für die Bildung von 8 und 14 in den Bereich, den man normalerweise für Diels-Alder-Reaktionen erwartet. Dieser Befund erhärtet die eingangs beschriebenen stereochemischen Ergebnisse, nach denen die [4+2]-Addukte das Ergebnis einer synchronen Reaktion darstellen, während die [4+4]-Addukte vermutlich über einen zweistufigen Weg gebildet werden.

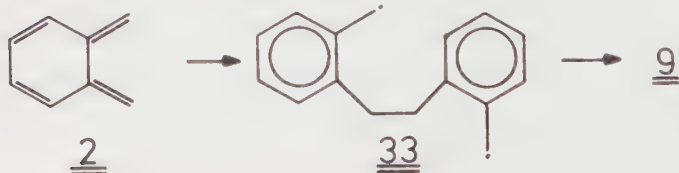
Wenn aber die Dimeren 8 und 9 in parallelen Reaktionen gebildet werden, sollten diese konkurrierenden Prozesse unterschiedliche Aktivierungsparameter besitzen, und als Folge davon sollte das Verhältnis der Dimeren 8 und 9 temperaturabhängig sein. Aber gerade das hatte Biermann [3] nicht beobachtet, und er hatte deshalb postuliert, daß 8 und 9 sich von

einer gemeinsamen diradikalischen Zwischenstufe ableiten. Im Licht der obigen Druckversuche schien es daher geboten, die Experimente von Biermann zu wiederholen. Wie Tabelle 7 zeigt, ist das Verhältnis der Dimeren tatsächlich auch temperaturabhängig. Der von Biermann angegebene gegenteilige Befund dürfte mit den analytischen Schwierigkeiten der Erfassung der Spiroverbindung 8 zusammenhängen.

Tab. 7: Temperatureinfluß auf die Dimerisation von 2

Substrat	Rea.-Bed.	T[°C]	8	9	(in %)
		110	83	17	
<u>11</u>	Δ	100	84	16	
ca. 0,1 mol/l	Toluol	85	87	13	
		69	89,5	10,5	

Was die Bildung von 0,3% [4+4]-Addukt 25 in der Reaktion von o-Chinodimethan (2) mit Cyclopentadien betrifft, so kann in Analogie zu den Ergebnissen der Untersuchung der Dimerisation des o-Chinodimethans (2) gesagt werden, daß es sich hier offenbar ebenfalls um eine Konkurrenz zwischen erlaubter synchroner [4+2]-Cycloaddition und zweistufiger Reaktion handeln muß. Der wesentlich größere Anteil des [4+4]-Addukts bei der Dimerisation von 2 im Vergleich zur Abfangreaktion mit Cyclopentadien (9 vs. 25) wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Dimerisation die Bil-



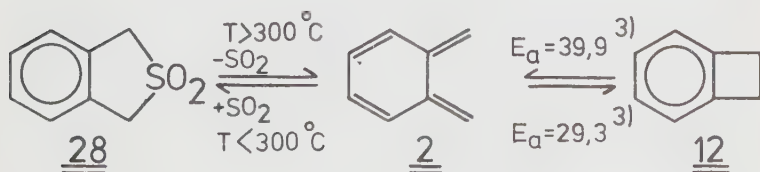
derung des intermediären Diradikals 33 durch die freiwerdende Aromatisierungsenergie begünstigt wird.

Setzt man voraus, daß die 0,3% [4+4]-Addukt 25 eine obere Grenze für den Anteil des zweistufigen Verlaufs der unter 2.1.1. untersuchten [4+2]-Cycloadditionen des o-Chinodimethans (2) mit verschiedenen Dienophilen darstellt, so wird verständlich, daß alle dort beobachteten Reaktionen im Rahmen der Analysengenauigkeit von 0,1% stereospezifisch verlaufen. Eine nur geringfügig schneller als die Rotation verlaufende Cyclisierung des potentiellen Diradikals schließt dann eine Beobachtung von "verbotenen" Additionsprodukten aus.

2.1.3. Reaktion mit Schwefeldioxid

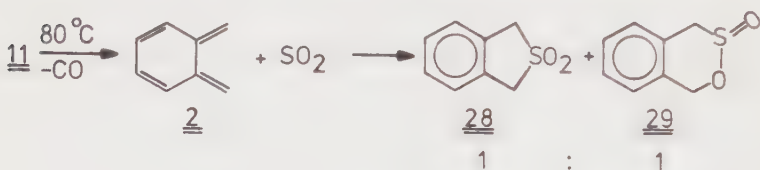
Colemann et al. [28] konnten die Etablierung des Gleichgewichts zwischen Benzocyclobuten (12) und o-Chinodimethan (2) bei der Gasphasenthermolyse von Benzycyclobuten (12) durch die Abfangreaktion des gebildeten o-Chinodimethan (2) mit Schwefeldioxid, die zum 1,3-Dihydrobenzothiopen-2,2-dioxid (28) führt, beweisen.

Das Sulfon 28 seinerseits ist als Vorstufe für die Generierung des o-Chinodimethans (2) wohl bekannt [18,29].



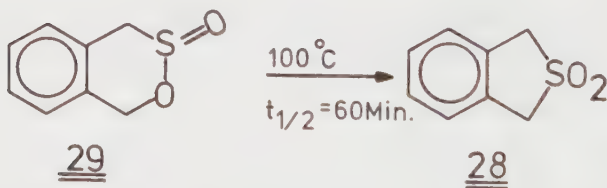
Es war von Interesse, ob auch in Lösung in Konkurrenz zur Dimerisation von 2 Schwefeldioxid in der Lage ist, o-Chinodimethan (2) effektiv abzufangen.

In der Tat isolierten wir bei der Thermolyse von 11 in mit SO₂ gesättigtem Benzol in quantitativer Ausbeute ein 1:1 Gemisch (laut NMR) aus Sulfon 28 und dem Sulfinester 29.

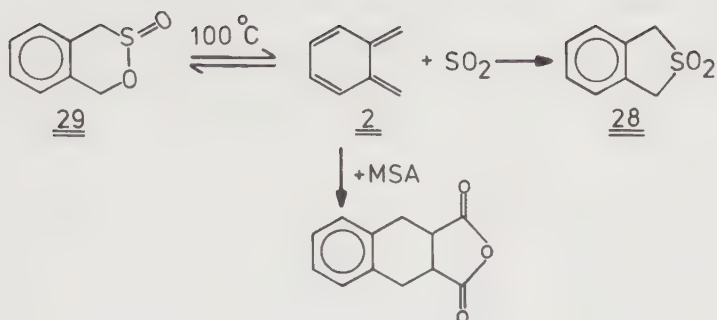


Es wurde erneut (s.o.) sichergestellt, daß das Keton 11 nicht primär selbst mit SO₂ reagiert und dann durch CO-Eliminierung die beobachteten Produkte liefert.

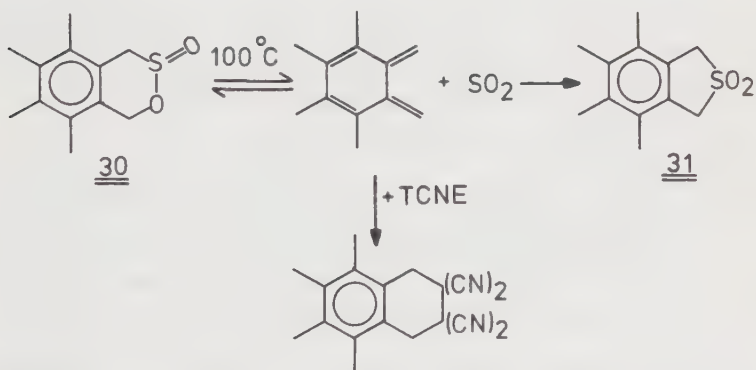
Der Sulfinester 29 lagert sich bei 100°C ($t_{1/2} = 1$ Std.) in das Sulfon 29 um.



Durst et al. [30] konnten zeigen, daß diese Umlagerung im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion, gefolgt von einer cheletropen Reaktion des SO₂ mit dem gebildeten o-Chinodimethan (2) aufzufassen ist, indem sie das o-Chinodimethan (2) mit MSA abfingen.



Zu ähnlichen Ergebnissen kamen R.F. Heldeweg und H. Hogeveen [31] bei der Untersuchung des zu 29 analogen Sulfinesters 30.

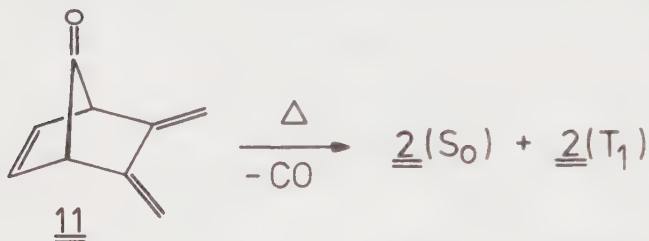


Unsere Versuche, das bei der Thermolyse von 29 auftretende Schwefeldioxid durch Argonspülung auszutreiben, blieben erfolglos.

Offensichtlich reagiert SO_2 nahezu diffusionskontrolliert mit o-Chinodimethan (2), und nur den extrem reaktiven Dienophilen MSA (s.u.) und TCNE gelingt es effektiv, um das o-Chinodimethan (2) zu konkurrieren,

2.1.4. Reaktionen mit Sauerstoff

Biermann hatte postuliert, daß bei der Thermolyse des Ketons 11 ein nicht quantifizierter Anteil des o-Chinodimethan (2) im angeregten Triplett-Zustand (T_1) entsteht [3].

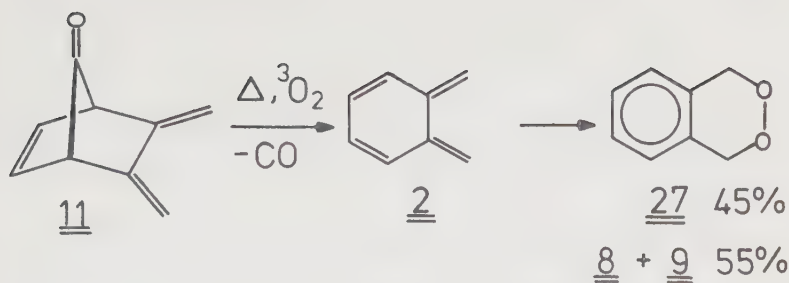


Diese Annahme beruhte auf folgenden Überlegungen:

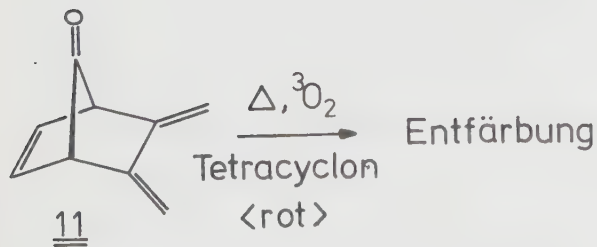
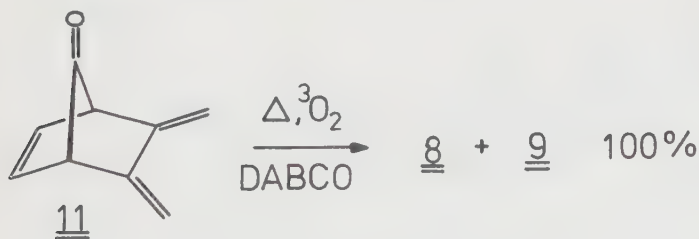
1. Bei dem Zerfall des bicyclischen Ketons 11 steht genügend Energie zur Verfügung, um die Bildung des o-Chinodimethans (2) im T_1 -Zustand zu ermöglichen, der nach Michl [14] nur ca. 20-30 Kcal/mol über dem S_0 -Zustand liegt.
2. Durch eine "Photoreaktion ohne Licht" sollte das gebildete T_1 -o-Chinodimethan (2) mit Triplett-Sauerstoff durch Energieübertragung Singulett-Sauerstoff bilden, der dann für die Bildung des Peroxids 27 verantwortlich ist.

Folgende Experimente zog Biermann zur Stütze für diese Behauptung heran:

Bei der Thermolyse von 11 in Gegenwart von Triplett-Sauerstoff entsteht in etwa 45%iger Ausbeute das Peroxid 27 neben ca. 55% Dimeren 8 + 9.

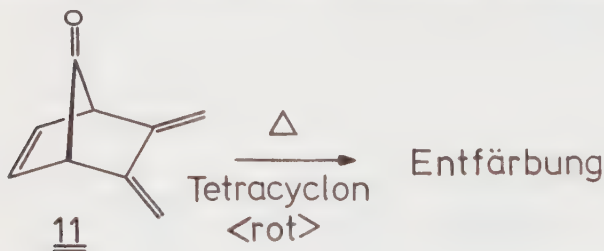


Wird die gleiche Reaktion in Gegenwart von 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (DABCO), einem effektiven Singulett-Sauerstoff-quencher, durchgeführt, dann bleibt die Bildung von 27 aus, und in Gegenwart von Tetracyclon, einem effektiven Singulett-Sauerstoff-Fänger, tritt Entfärbung des roten Tetraphenylcyclopentadienons (= Tetracyclon) ein.



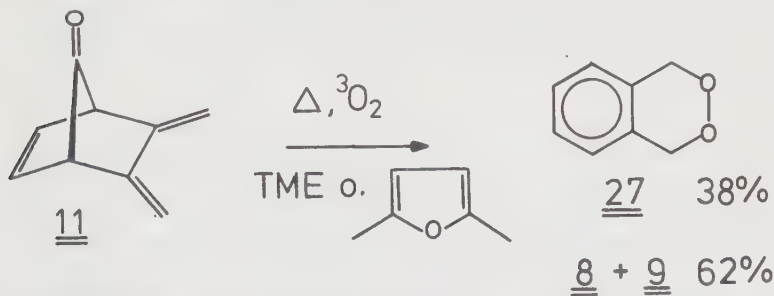
Die von Biermann geäußerte Vorstellung einer thermischen Generierung eines Triplett-o-Chinodimethans (2) ist nur schwer mit den oben beschriebenen stereospezifischen [4+2]-Cycloadditionen in Einklang zu bringen. Unter diesem Aspekt wurden die von Biermann beschriebenen Experimente nochmals kritisch überprüft.

In der Tat konnten die von Biermann beschriebenen Versuche alle reproduziert werden. Unterschiede ergaben sich jedoch im Hinblick auf die Interpretation. So ergab ein Blindversuch, daß die Entfärbung des Tetracyclons auch beim Erhitzen des Ketons 11 bei strengstem Ausschluß von Sauerstoff erfolgt und daß dieser Befund daher nicht als Indiz von intermediär gebildetem Singulett-Sauerstoff angesehen werden kann.



Offensichtlich ist das gebildete o-Chinodimethan (2) selbst in der Lage, mit Tetracyclon unter Entfärbung zu reagieren. Auch bezüglich der mit DABCO durchgeführten Experimente ist die obige Interpretation nicht zwingend. Für DABCO wurde die Geschwindigkeitskonstante der Quench-Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit ca. $4 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ bestimmt [32]. Vergleicht man diesen Wert mit den entsprechenden Konstanten des Tetramethylethylens ($k \approx 4 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [32])

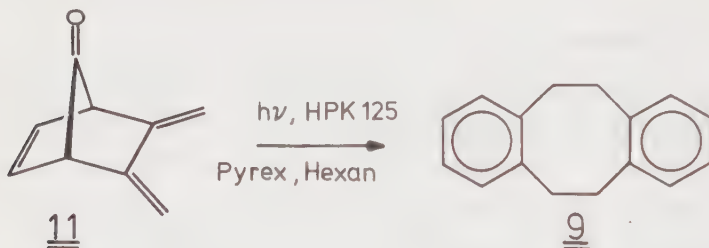
bzw. des 2,5-Dimethylfurans ($k \cong 4 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [32]), dann wird deutlich, daß DABCO keine Sonderstellung als Singulett-Sauerstoff-Quencher zufällt, und daß auch mit anderen Abfängern gleiche Effekte erreichbar sein müßten. Um so überraschender war die Beobachtung, daß die Thermolyse des Keton 11 in Gegenwart von Triplett-Sauerstoff sowohl mit Tetramethylethylen als auch mit 2,5-Dimethylfuran als Singulett-Sauerstoff-Fänger unverändert die Bildung des Peroxids 27 beobachtet werden konnte.



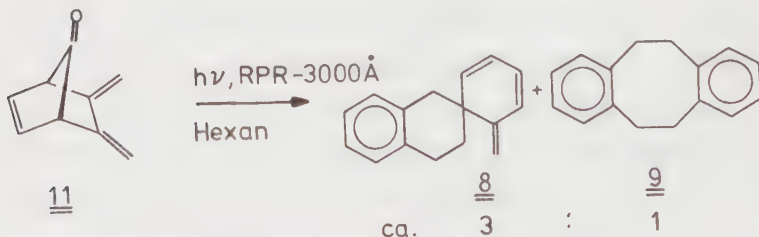
Diese Versuche schließen eindeutig das Auftreten von Singulett-Sauerstoff in den Reaktionen des aus dem Keton 11 durch Thermolyse erhaltenen o-Chinodimethan (2) mit molekularem Sauerstoff aus. Es muß vielmehr angenommen werden, daß das o-Chinodimethan auch aus seinem Singulett-Grundzustand mit Triplett-Sauerstoff zum Peroxid 27 reagieren kann. Diese Reaktion ist jedoch, wie die konkurrierende Bildung der Dimeren 8 und 9 zeigt augenscheinlich ein vergleichsweise langsamer Prozeß.

2.2. Reaktionen von photochemisch generiertem o-Chinodimethan

Im Gegensatz zur thermischen Anregung zerfällt das bicyclische Keton 11 bei der Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe (HPK 125, Phillips) in Hexan-Lösung ausschließlich unter Bildung des [4+4]-Dimeren 9 [3].

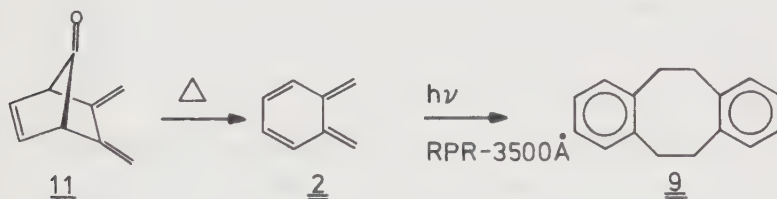


In der Diplomarbeit [33] war gezeigt worden, daß diese veränderte Reaktionsweise durch die photochemische Anregung des intermediär gebildeten o-Chinodimethans (2) bedingt ist. Führt man nämlich die Bestrahlung des Ketons 11 mit Licht der Wellenlänge von 300 nm (RPR - 3000 Å Lampen) aus, dann erhält man auch bei der Photolyse die beiden Dimeren 8 und 9 in einem fast "thermischen Verhältnis".



Unter diesen Bedingungen kommt es zu einer Anregung des Carbonylchromophors des Keton 11, ohne daß eine sekundäre Anregung des entstehenden o-Chinodimethans (2) erfolgen kann, da dessen UV-Absorption bei 300 nm ein Minimum durchläuft [14].

Führt man umgekehrt die thermische Zersetzung des Ketons 11 unter gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 350 nm (RPR - 3500 Å Lampen) durch, also Bedingungen, bei denen nur das o-Chinodimethan (2) und nicht das Keton 11 angeregt wird, dann wird als alleiniges Reaktionsprodukt das Dimere 9 erhalten.



Im folgenden soll nun geprüft werden, welche Konsequenzen die photochemische Anregung des o-Chinodimethans (2) auf die Stereochemie und die Produktzusammensetzung der Cycloadditionsreaktionen mit Olefinen, Dienen und Sauerstoff hat.

2.2.1. Reaktionen mit Olefinen

Die Reaktionen mit Olefinen wurden in Pyrex-Tauchlampenapparaturen durch Photolyse des Ketons 11 mittels des Quecksilberhochdruckbrenners HPK 125 (Phillips) in Lösung in

Gegenwert von überschüssigen Mengen an Olefin durchgeführt. Die zurückgewonnenen Olefine wiesen in keinem Fall eine cis-trans-Isomerisierung auf. Die entstandenen Additionsprodukte aus Olefinen und o-Chinodimethan (2) waren alle unter den gewählten photochemischen Bedingungen stabil.

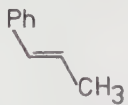
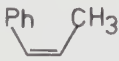
In Tabelle 8 (S. 37) sind die Ergebnisse der einzelnen Photolysen zusammengestellt. Als Olefine wurden die gleichen Diastereomeren-Paare verwendet, die auch bei den Thermolysen untersucht worden waren.

Wie man in Tabelle 8 erkennt, verlaufen alle dort aufgeführten [4+2]-Additionen unstereospezifisch.

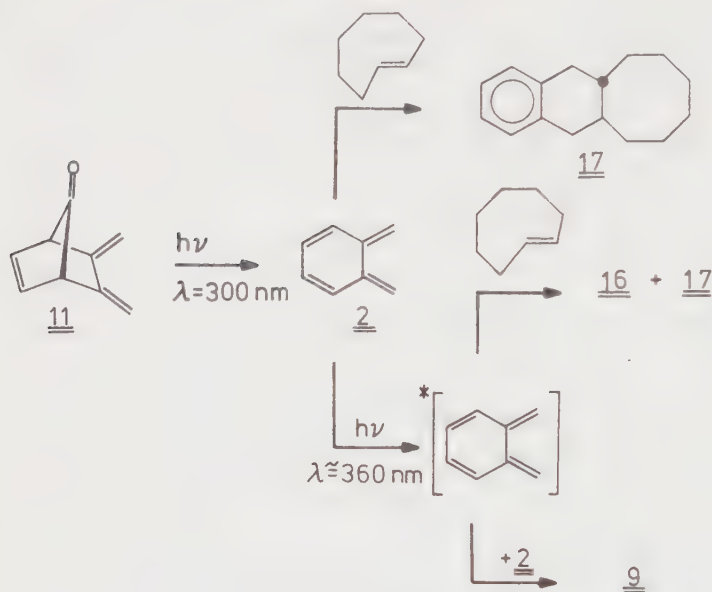
Kontrollversuche, bei denen die Photolysen mittels der RPR-3000 Å Lampen durchgeführt wurden, zeigten dagegen eine weitgehende Wahrung der Stereospezifität.

Wie die Reaktionen mit den unterschiedlichen Konzentrationen an trans-Cycloocten deutlich zeigen, besteht augenscheinlich eine Konkurrenz zwischen der direkten Abfangreaktion des primär gebildeten o-Chinodimethan (2) und der Reaktion des durch sekundäre Photoanregung gebildeten angeregten o-Chinodimethans (2). Bei hoher Konzentration an Abfänger, ist die erste Reaktion so schnell, daß es nicht mehr zu einer sekundären Anregung kommt, und wir erhalten nur das Produkt der stereospezifischen Abfangreaktion. Mit zunehmender Verdünnung wird die Lebensdauer des intermediären o-Chinodimethans (2) verlängert und damit die Chance für seine photochemische Anregung erhöht. Entsprechend wird jetzt in zunehmendem Maße die nichtspezifische Addition beobachtet. Als Folge der ge-

Tab. 8: Analysenergebnisse der Photolysen (HPK 125) des Ketons 11 in Gegenwart von Olefinen

Substrat	Olefin	Lsgm.	Mol-Verh.	Produkte	%
<u>11</u>				<u>15</u> (cis)	10,8
0,03 mol/l	13 mol/l	in Sub.	1 : 430	<u>14</u> (trans)	4,5
				<u>9</u>	84,0
<u>11</u>				<u>14</u> (trans)	77,9
0,03 mol/l	13 mol/l	in Sub.	1 : 430	<u>15</u> (cis)	12,1
				<u>9</u>	9,5
<u>11</u>		Hexan	1 : 180	<u>16</u> (cis)	58,2
0,012 mol/l	2,2 mol/l			<u>17</u> (trans)	16,0
				<u>9</u>	25,4
<u>11</u>				<u>17</u> (trans)	99,9
0,08 mol/l	1,5 mol/l	Hexan	1 : 19	<u>17</u>	94,5
				<u>16</u> (cis)	3,2
0,017 mol/l	0,125 mol/l	Hexan	1 : 7	<u>9</u>	2,3
				<u>17</u>	84,9
0,017 mol/l	0,032 mol/l	Hexan	1 : 2	<u>16</u>	4,6
				<u>9</u>	10,4
<u>11</u>		Hexan	1 : 13	<u>18</u> (trans)	58,6
0,019 mol/l	0,25 mol/l			<u>19</u> (cis)	6,4
				<u>9</u>	20,0
<u>11</u>		Hexan	1 : 13	<u>19</u> (cis)	29,4
0,019 mol/l	0,25 mol/l			<u>18</u> (trans)	22,6
				<u>9</u>	15,0

ringen Konzentration des Abfängers kommt es jetzt zu einer Konkurrenz zwischen Abfangreaktion und Dimerisierung.



Den Verlust der Stereospezifität kann man leicht durch einen zweistufigen Verlauf der [4+2]-Additionen des photochemisch angeregten o-Chinodimethans (2) erklären.

2.2.2. Reaktionen mit Dienen

Bei der Bestrahlung des Ketons 11 mit einem Hg-Hochdruckbrenner (HPK 125) entstand als alleiniges Produkt das Dimer 9. Wir hatten postuliert, daß die ausschließliche Bildung von 9 des Ergebnis einer sekundären Anregung des o-Chinodimethans (2) ist [33]. Im Gegensatz zur termischen Reak-

tion, bei der die [4+2]-Addition zur Spiroverbindung 8 begünstigt ist, scheint das photochemisch angeregte o-Chinodimethan (2) ganz bevorzugt zum [4+4]-Addukt 9 zu reagieren.

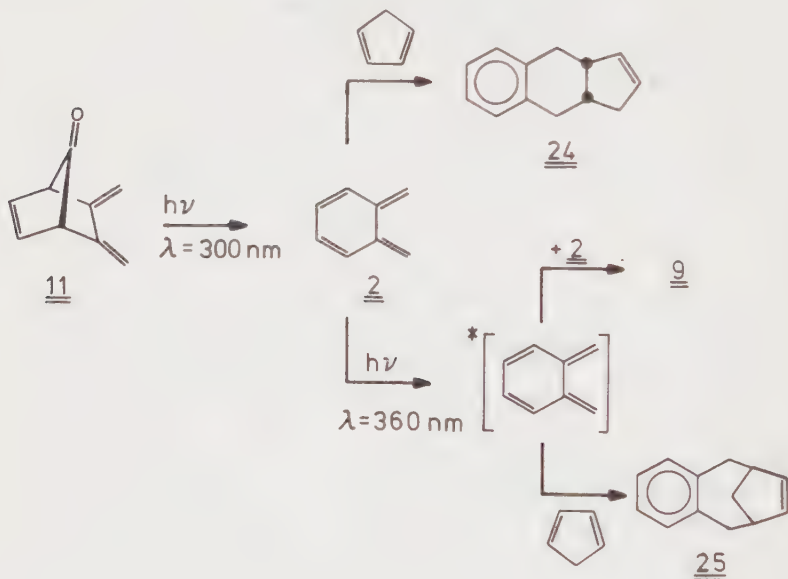
Um zu prüfen, wie allgemeingültig diese Aussage ist, wurde die Photolyse des Ketons 11 in Gegenwart von Cyclopentadien (CP.) vorgenommen. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tab. 8: Photolysen von 11 in Gegenwart von Cyclopentadien (CP.)

<u>11</u>	+	CP	hν, HPK 125 n-Hexan	Produkte in %
0,014 mol/l	0,25 mol/l		"[4+2]"	<u>24</u> = 40,2
			"[4+4]"	<u>25</u> = 32,4
				<u>9</u> = 14,1
0,014 mol/l	0,04 mol/l		"[4+2]"	<u>24</u> = 23,2
			"[4+4]"	<u>25</u> = 33
				<u>9</u> = 28,5

Wie die Konzentrationsabhängigkeit der Produktverhältnisse erkennen läßt, besteht auch hier offensichtlich für das primär gebildete o-Chinodimethan (2) eine Konkurrenz zwischen der [4+2]-Abfangreaktion mit Cyclopentadien zum Produkt 24 und der sekundären Photoanregung. Dabei wird die Photoanregung bei geringerer Abfängerkonzentration wegen der erhöhten Lebensdauer des intermediären o-Chinodimethans (2) zunehmend wahrscheinlicher, mit dem Ergebnis, daß der

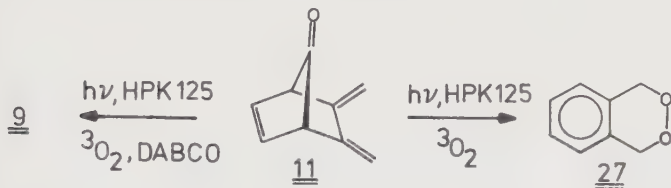
Anteil der [4+2]-Addition zugunsten der [4+4]-Addition zurückgeht. Also auch hier scheint das photochemisch angeregte o-Chinodimethan bevorzugt unter [4+4]-Addition zu reagieren.



Bei der bisherigen Interpretation wurde nur zwischen dem Verhalten des o-Chinodimethans (2) in seinem Grundzustand (S_0) und "angeregtem" o-Chinodimethan differenziert. Hinweise, welcher Anregungszustand für die beobachteten Reaktionen verantwortlich ist, brachten Untersuchungen der Reaktion des o-Chinodimethans (2) mit Sauerstoff.

2.2.3. Reaktionen mit Sauerstoff

Biermann hatte berichtet, daß bei der Photolyse des bicyclischen Ketons 11 in Gegenwart von Sauerstoff in quantitativer Ausbeute das Peroxid 27 gebildet wird und daß diese Reaktion durch DABCO unterdrückt werden kann [3].



Biermann deutete diese Beobachtung als Indiz für das Auftreten von Singulett-Sauerstoff [3].

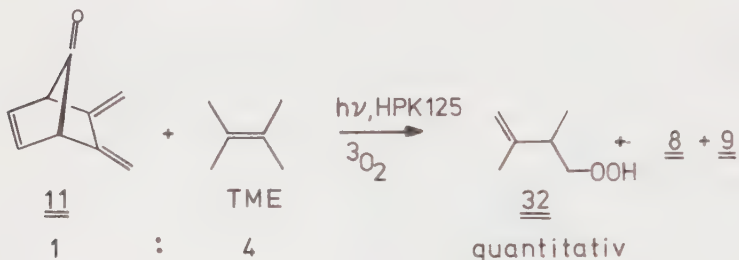
Wie unter 2.1.4. berichtet wurde, scheint jedoch diese Beobachtung allein kein hinreichender Beweis für die intermediäre Bildung von Singulett-Sauerstoff zu sein.

Wir wiederholten daher die Photolysen des Ketons 11 in Gegenwart von Tetramethylethylen (TME), einem in seiner Effektivität DABCO vergleichbaren Singulett-Sauerstoff-Fänger (s.o.).

TME reagiert mit Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) unter Bildung des Hydroperoxids 32 [32].



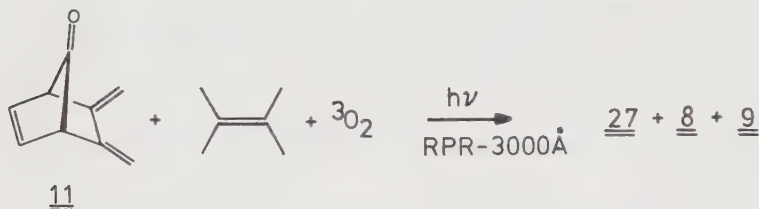
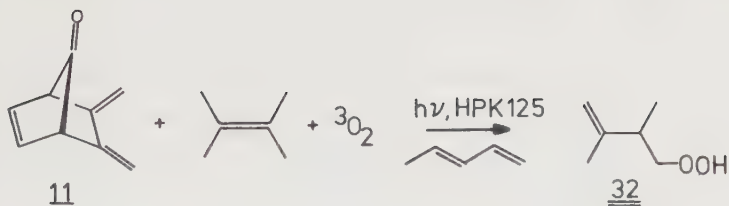
Bestrahlte man eine Lösung des Ketons 11 in Gegenwart eines vierfach molaren Überschusses an TME (analog zu den DABCO-Experimenten [3]) in Gegenwart von Sauerstoff, dann wird in praktisch quantitativer Ausbeute in bezug auf das eingesetzte TME das Hydroperoxid 32 gebildet. Die Dimeren 8 und 9 konnten im NMR-Spektrum des Reaktionsrückstands ebenfalls beobachtet werden.



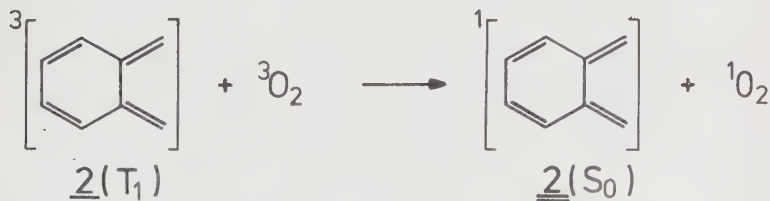
In Abwesenheit des Ketons 11 bilden sich unter analogen Bedingungen keine nennenswerten Mengen des Hydroperoxids 32.

Augenscheinlich haben wir in der Tat - wie von Biermann postuliert - eine Singulett-Sauerstoff-Reaktion vorliegen, wobei der Singulett-Sauerstoff jedoch in Hinblick auf die Stöchiometrie der Reaktion einer sensibilisierten Reaktion entstammen muß. Als Sensibilisator muß die Carbonylverbindung 11 aufgrund folgender Beobachtungen ausscheiden.

Wiederholte man die obige Reaktion in Gegenwart des Triplettquenchers trans-Piperylen, so konnte die Bildung des Hydroperoxids 32 nicht unterdrückt werden, und bei der Bestrahlung des Ketons 11 in Gegenwart von TME und Sauerstoff mit Licht der Wellenlänge 300 nm (RPR - 3000 Å) blieb die Bildung des Hydroperoxids 32 aus.

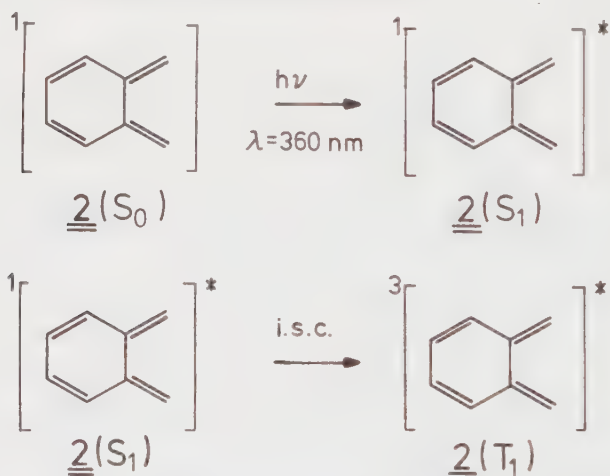


Naheliegender ist es anzunehmen, daß das gebildete o-Chinodimethan (2) selbst als Sensibilisator für die Generierung des Singulett-Sauerstoffs fungiert. Eine einleuchtende Erklärung für die Sensibilisierung durch o-Chinodimethan (2) findet sich dann, wenn das als Sensibilisator wirkende o-Chinodimethan (2) selbst als Triplett vorliegt.



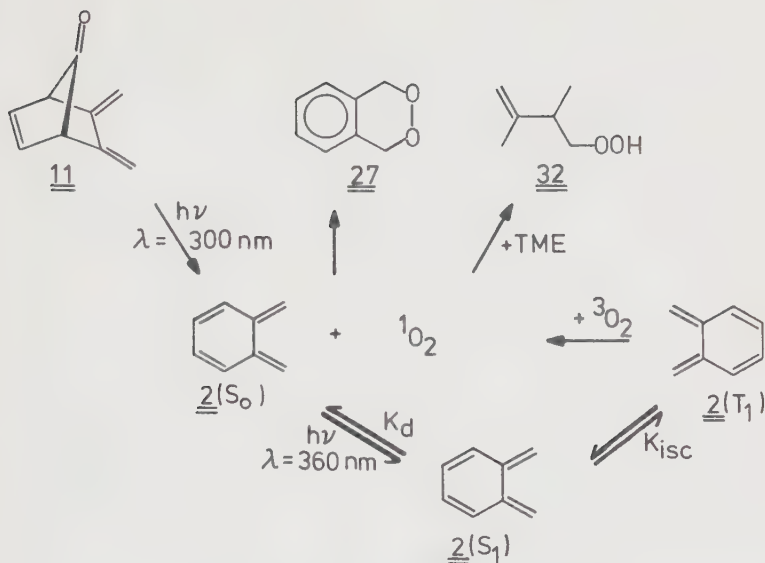
Im Hinblick auf die von Michl [14] abgeschätzte Triplett-Energie des o-Chinodimethans (2) von ca. 30 kcal/mol und die von Wirz [46] für das analoge Dimethylisoiden expe-

rimentell bestimmte Triplett-Energie von ebenfalls ca. 30 kcal/mol bietet dieses System ideale Voraussetzungen für die Singulett-Sauerstoff-Generierung. Diese Reaktion sollte um so effektiver verlaufen, je besser die Triplett-Energie des Sensibilisators mit der des Substrats übereinstimmt, die im Falle des Sauerstoffs $E = 22,5$ kcal/mol [32] beträgt. Es müßte weiter postuliert werden, daß der durch die photochemische Anregung mit Licht der Wellenlänge 360 nm primär erreichte S_1 -Zustand des o-Chinodimethans (2) [14] mittels eines effektiven "inter system crossing" Prozesses in den Triplett-Zustand übergeht.



In Abwesenheit eines Singulett-Sauerstoff-Fängers, wie z.B. TME, reagiert das gebildete 1O_2 mit dem o-Chinodimethan (2) zum Peroxid 27 ab. Die Bildung des 1O_2 ist jetzt durch die eingesetzte Menge des Ketons 11 limitiert (cf. Schema 4).

Schema 4: Photochemische Reaktion (HPK) von 2 mit Sauerstoff



Auf dem Hintergrund der obigen Ergebnisse kann man vermuten, daß auch bei der Umsetzung mit Olefinen bzw. Dienen unter den gewählten Bestrahlungsbedingungen (Hg-Hochdruckbrenner, $I_{\text{max}} = 360\text{ nm}$) unser "angeregtes" o-Chinodimethan (2) das Triplett-o-Chinodimethan (2) war, dessen unspezifische Reaktionsweise dann nicht überraschend ist.

2.3. Kinetik der Addition von o-Chinodimethan (2) an Dienophile

Nach den Untersuchungen von Biermann [3] erfolgt die Dimerisation des o-Chinodimethans (2) extrem schnell. Die Aktivierungsenergie der Reaktion wurde zu 5,9 kcal/mol bestimmt [3]. Dieses Verhalten ist überraschend, wenn man bedenkt, daß als Produkt der [4+2]-Addition eine keineswegs thermodynamisch begünstigte Verbindung gebildet wird, also die niedrige Aktivierungsenergie nicht durch eine besonders große Triebkraft verursacht sein kann.

Es erschien daher von Interesse, die Kinetik der Dimerisation mit der anderer [4+2]-Cycloadditionen des o-Chinodimethans (2) zu vergleichen. Als Methode bot sich dabei in Anlehnung an die Untersuchungen von Biermann die Blitzlichtphotolyse des Ketons 11 an*.

Für die Blitzlichtphotolyseexperimente wurde die schon von Biermann [3] benutzte und von Hermann [34] beschriebene Apparatur verwendet (cf. 7.5.). Dabei wurde zur Erzeugung einer zur UV-Untersuchung geeignet hohen Primärkonzentration an o-Chinodimethan (2) ($C_0 = \text{ca. } 10^{-5} - 10^{-6} \text{ mol/l}$) das als Substrat dienende Keton 11 in Gegenwart eines Dienophils einem kurzen, intensiven Lichtblitz (ca. 1 μs und 25 J) ausgesetzt. Das Abklingen des o-Chinodimethans (2) wurde UV-spektroskopisch bei 370 nm, dem Maximum seiner langwelligsten UV-Absorption [3,14], mit einer Zeitauflösung von ca.

*Herrn Dr. H. Hermann, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim (Ruhr) danken wir für die Kooperation.

5 μ s verfolgt. Die Konzentration des jeweils eingesetzten Dienophils wurde so bemessen, daß eine Reaktion pseudo 1. Ordnung in bezug auf die Abreaktion des o-Chinodimethans (2) mit dem Dienophil gewährleistet wurde. Die Auswertung der Abklingkurven bei der gewünschten Temperatur durch Auftragung von $\ln E$ gegen t und anschließende Least-Square-Analyse ergab jeweils den k -Wert für die Reaktion des o-Chinodimethans (2) mit dem eingesetzten Dienophil.

2.3.1. k -Werte für die Reaktion von o-Chinodimethan (2) mit einer Auswahl von Dienophilen

Wenn es sich bei den oben erwähnten Abfangreaktionen des o-Chinodimethans (2) in der Tat um synchrone Diels-Alder-Reaktionen handelt, so sollte man bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von o-Chinodimethan (2) mit einer geeigneten Auswahl von Dienophilen die für "normale" Diels-Alder-Reaktionen bekannten Reaktivitätsabstufungen vorfinden.

Diese Überlegung veranlaßte uns, für die Dienophile trans-1,2-Dichlorethylen, Cyclopentadien, Fumarsäuredinitril und Maleinsäureanhydrid (MSA) jeweils die Geschwindigkeitskonstanten für ihre Cycloaddition an o-Chinodimethan (2) bei 25°C zu ermitteln. Die gefundenen k -Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Für den besseren Vergleich werden absolute und relative Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf Cyclopentadien, aufgelistet. Zur besseren Einordnung der in Tabelle 9 zutage tretenden Reaktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Dienophilen sind in Tabelle 10 und 11

Tab. 9: k-Werte der Reaktion von o-Chinodimethan (2) mit einer Reihe von Dienophilen bei 25°C

Dien ^{*)}	Dienophil	Lsgm.	$10^6 \times k [l/mol \cdot s]$	k_{rel}
	 13 mol/l	in Sub.	$3,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
		CH ₃ CN	$5,8 \cdot 10^5$	1
	 0,01 mol/l	CH ₃ CN	$4,4 \cdot 10^8$	$7,6 \cdot 10^2$
	MSA 0,01 mol/l	CH ₃ CN	$9,9 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^5$
		C ₆ H ₆	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,9 \cdot 10^4$ ³⁾

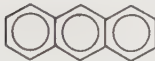
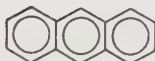
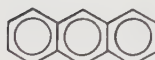
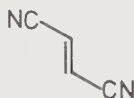
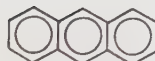
Tab. 10: k-Werte für die Reaktion von Cyclopentadien mit Dienophilen bei 20°C [35]

Dien	Dienophil	Lsgm.	$10^6 \times k [l/mol \cdot s]$	k_{rel}
		Dioxan	0,94	1
		Dioxan	$8,06 \cdot 10^2$	$8,6 \cdot 10^2$
	MSA	Dioxan	$5,6 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$

*C (11) ca. 1×10^{-3} mol/l
C max, O (2) ca. 1×10^{-5} - 1×10^{-6} mol/l

einige representative k-Werte angeführt, die Sauer [35] für die Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien bzw. Anthracen mit Dienophilen bestimmt hat.

Tab. 11: k-Werte für die Reaktion von Anthracen mit Dienophilen bei 130°C [35]

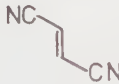
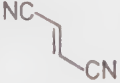
Dien	Dienophil	Lsgm.	$10^6 \times k [l/mol \cdot s]$	k_{rel}
		Dioxan	7,8	0,11
		Dioxan	$7,0 \cdot 10^1$	1
		Dioxan	$4,5 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^2$
	MSA	Dioxan	$1,4 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^4$

Wie der Vergleich der Tabelle 9 mit den Werten der Tabellen 10 und 11 erkennen läßt, weisen die [4+2]-Cycloadditionen des o-Chinodimethans (2) eine Reaktivitätsstufung auf, die den analogen Reaktionen des Cyclopentadiens bzw. Anthracens parallel läuft. Die Annahme, daß es sich hier um synchrone Diels-Alder-Reaktionen handelt, wird damit weiter erhärtet.

2.3.2. Aktivierungsparameter der Reaktion von o-Chinodimethan (2) mit trans-1,2-Dichlorethylen

Biermann [3] hatte für die Dimerisation des o-Chinodimethans (2) Aktivierungsparameter bestimmt. Vergleicht man die von ihm ermittelten Werte mit Aktivierungsparametern anderer repräsentativer Diels-Alder-Reaktionen (s. Tab. 12), dann

Tab. 12: Aktivierungsparameter einiger bimolekularer Cycloadditionen in Lösung

Dien	Dienophil	E_a [kcal/mol]	A	Lit.
		17,3	$7,1 \cdot 10^6$	35)
		12,6	$1,9 \cdot 10^6$	35)
	MSA	8,9	$2,5 \cdot 10^5$	35)
		17,6	$2,7 \cdot 10^4$	35)
		17,9	$3,6 \cdot 10^5$	35)
		12,3	$2,2 \cdot 10^5$	35)
	MSA	10,9	$1,1 \cdot 10^6$	35)
		5,9	$2,2 \cdot 10^8$	3)

fällt der ungewöhnlich hohe A-Faktor der Dimerisation auf. Biermann hatte bereits darauf hingewiesen, daß möglicherweise dieser Wert durch den nur indirekt ermittelten Wert für den Extinktionskoeffizienten des o-Chinodimethans (2) bei 370 nm sowie durch apparative Unzulänglichkeiten verfälscht sein könnte. Es erschien daher wünschenswert, die Aktivierungsparameter der Diels-Alder-Reaktion des o-Chinodimethans (2) an Hand eines anderen Beispiels zu überprüfen. Wir wählten die Umsetzung mit trans-1,2-Dichlorethylen. Die Reaktion ist hinreichend langsam, so daß die Blitzlichtphotolyse des Ketons 11 in dem als Dienophil fungierenden trans-1,2-Dichlorethylen als Lösungsmittel durchgeführt werden kann (C_{11} ca. 10^{-3} mol/l). Bei einem Mol-Verhältnis des durch den Lichtblitz generierten o-Chinodimethans (2) zu Dienophil von ca. $1 : 10^6 - 10^7$ folgt die Kinetik der Reaktion einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung, und die Auswertung erfordert nur die Ermittlung der relativen Konzentrationsänderung des intermediär gebildeten o-Chinodimethans (2). Die Ergebnisse sind daher frei von Annahmen bezüglich des o-Chinodimethan-Extinktionskoeffizienten bei der gemessenen Wellenlänge.

Für sechs Temperaturen im Bereich von $4-36^{\circ}\text{C}$ wurden mit Hilfe der oben erwähnten Blitzlichtphotolyse-Technik die in Tabelle 13 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Tab. 13: k-Werte der Reaktion von o-Chinodimethan (2) mit trans-1,2-Dichlorethylen

T [°C]	k [1/mol·s] · 10 ² ± δ	
4	0,91	± 0,05
9,5	1,2	± 0,12
19,8	2,3	± 0,13
25,6	3,0	± 0,21
29,0	3,6	± 0,5
36,1	5,6	± 0,28

Wie schon Biermann erwähnte [3], wiesen die einzelnen k-Werte, die sich aus der Auswertung einer bestimmten Abklingkurve ergaben, Fehler auf, die etwa nur 1% betragen, ihre Reproduzierbarkeit war dagegen weniger gut. Es wurden daher für jede Temperatur 4 - 6 unabhängige Messungen durchgeführt. Der in Tabelle 13 angegebene Fehler ergibt sich dann als Standardabweichung dieser Meßwerte; die angegebenen k-Werte entsprechen den Mittelwerten.

Die Temperaturabhängigkeit der in Tabelle 13 angegebenen Werte läßt sich befriedigend (s. Abb. 1) durch die Arrheniusgleichung mit

$$k = 3,1 \times 10^5 \exp [-(9,6 \pm 0,25 \text{ kcal/mol})/RT] \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

beschreiben. Hieraus resultieren für die Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^\ddagger_{25^\circ\text{C}} = + 9,0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger_{25^\circ\text{C}} = -35,4 \text{ cal/grad mol}$$

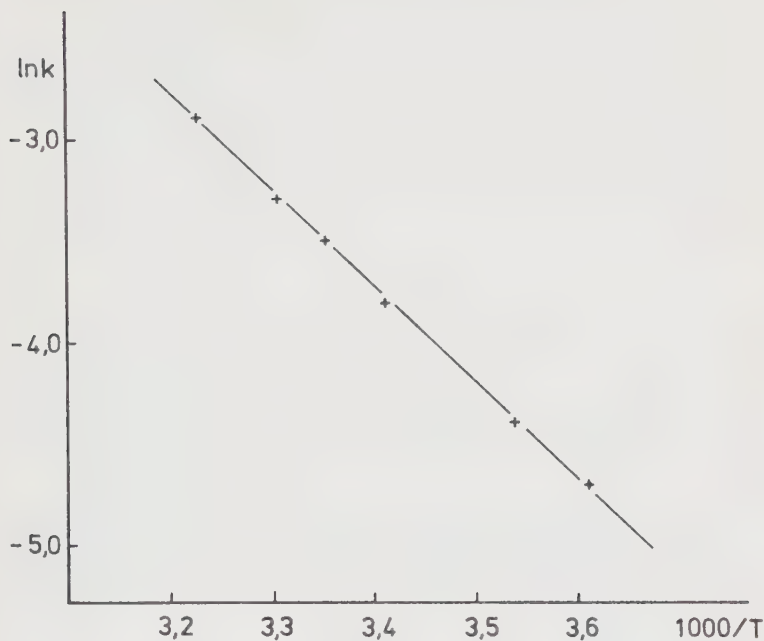


Abb. 1: Arrhenius-Auftragung für die Reaktion von 2 mit trans-1,2-Dichlorethylen

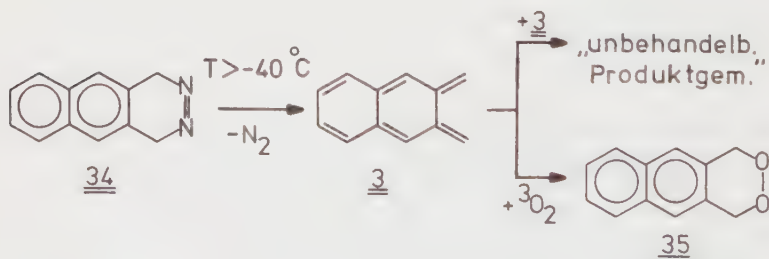
Der resultierende A-Faktor stimmt befriedigend mit den in Tabelle 12 angegebenen Werten überein und erhärtet die Skepsis, mit der der von Biermann ermittelte A-Faktor der Dimerisation betrachtet werden sollte.

3. REAKTIONEN DES NAPHTHOCHINODIMETHANS (3)

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, sollte der Diradikalcharakter der Chinodimethane vom Benzo- (2) über das Naphtho- (3) zum Anthrochinodimethan (4) zunehmen. Damit stellt sich die Frage, ob die beim Benzochinodimethan (2) beobachtete Stereospezifität seiner [4+2]-Cycloadditionen auch noch bei den höheren Homologen vorhanden ist oder ob hier bereits ein "Umkippen" zum unspezifischen, zweistufigen Reaktionsverlauf erfolgt.

Die Generierung des Naphthochinodimethans (3) ist in der Literatur von zwei Arbeitsgruppen beschrieben worden:

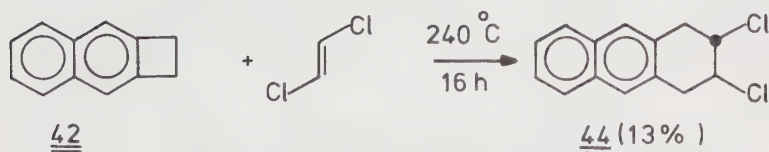
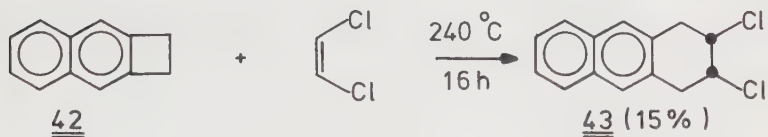
Wirz [36] berichtet, daß das 1,4-Dihydro-2,3-diazaanthracen (34) bei Temperaturen um -40°C in Stickstoff und Naphthochinodimethan (3) zerfällt, das in sauerstofffreier Lösung zu einem "unbehandelbaren Produktgemisch" und in Gegenwart von Sauerstoff in hoher Ausbeute zum 1,4-Dihydro-2,3-dioxaanthracen (35) weiterreagiert [36].



Der zweite Zugang beruht auf Beobachtungen von Sondheimer [37], der bei der basenkatalysierten Isomerisierung des o-Dipropargylbenzols (36) zum o-Dipropadienylbenzol (37)

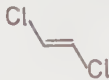
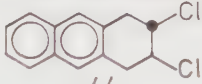
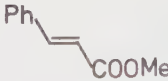
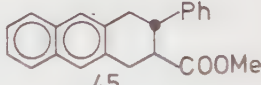
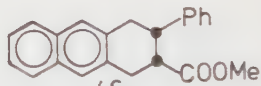
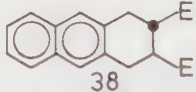
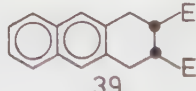
trägt die Halbwertszeit für die Umlagerung 37 → 3 ca. 15 Minuten [37]. Die in den Abfangreaktionen zugesetzten Mengen der als Dienophil wirkenden Olefine wurden so bemessen, daß die Bildung der "komplexen Dimeren" weitgehendst unterdrückt wurde. Als Dienophile setzten wir die cis- sowie trans-Isomeren von 1,2-Dichlorethylen, Zimtsäuremethylester sowie den Fumarsäure- und Maleinsäurediethylester ein.

Die zu Vergleichszwecken und zur Etablierung der Analytik erforderlichen reinen Referenzprodukte erhielten wir im Fall der Isomeren 1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-dichloranthracene (43 bzw. 44) durch Thermolyse von Naphthocyclobuten (42) [38] in Gegenwart von cis- bzw. trans-1,2-Dichlorethylen.



Alle übrigen Additionsprodukte wurden aus präparativen Umsetzungen des Bisallens 37 mit den entsprechenden Olefinen isoliert. Die Struktur ergibt sich in allen Fällen eindeutig aus den im experimentellen Teil beschriebenen spektroskopischen Eigenschaften. Für jedes Isomerenpaar wurden

Tab. 14: Produkte der Reaktion von 3 mit verschiedenen Dienophilen

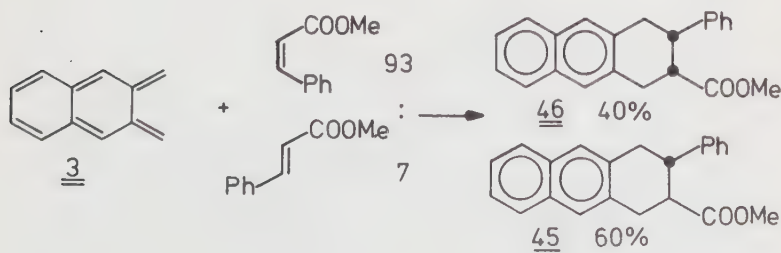
Substrat c[mol/l]	Dienophil c[mol/l]	%Addukt (NMR)	Isomerenreinheit (HPLC)
<u>37</u> $6 \cdot 10^{-3}$ +)		6	>90
			 <u>44</u> 99,9%
<u>37</u> $7,7 \cdot 10^{-3}$ +)		3,9	<1
			—
<u>37</u> 0,01 +)		0,05	>90
			 <u>45</u> 99,9%
<u>37</u> 0,01 +)		0,15	>50
			 <u>46</u> 99,9%
<u>37</u> 0,01 +)		0,02	>90
			 <u>38</u> 99,9%
<u>37</u> 0,01 +)		0,02	>90
	E = CO ₂ C ₂ H ₅		 <u>39</u> 99,9%

+) geschätzt für 90% Umsatz von 36 nach 37 und 90%ige Extraktion von 37.

++) in bezug auf 37.

HPLC-Trennbedingungen erarbeitet, die es gestatteten, 0,1% eines Isomeren im Gemisch mit dem anderen Isomeren zu erkennen. Die Produktanalyse erfolgte in der Weise, daß das Reaktionsgemisch nach dem Abtrennen die Lösungsmittel bzw. des überschüssigen Dienophils mittels HPLC analysiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 (S. 58) zusammengestellt.

Im Rahmen der Analysengenauigkeit erfolgt die Addition in allen Fällen stereospezifisch. Wie aus Tabelle 14 erkennbar ist, bestehen nicht nur zwischen den drei Dienophilpaaren, sondern auch noch jeweils zwischen den cis- und trans-konfigurierten Dienophilen erhebliche Reaktivitätsunterschiede. Je größer diese letztgenannten Unterschiede sind, um so größer sind die Anforderungen, die an die Isomerenreinheit der eingesetzten Dienophile zu stellen sind. Im Falle des Zimtsäuremethylesters haben wir daher die Konkurrenzkonstante zwischen trans- und cis-Ester ermittelt. Hierzu setzten wir ein Gemisch aus 93% cis- und 7% trans-Zimtsäuremethylester unter den üblichen Bedingungen mit dem Bisallen 3 um und erhielten ein Produktgemisch aus ca. 60% trans-Addukt 45 und 40% cis-Addukt 46 (HPLC, NMR).



Aus diesem Ergebnis kann man ableiten, daß der trans-Zimtsäuremethylester ca. 20mal schneller mit Naphthochinodimethan (3) reagiert als der cis-Ester.

$$\frac{k_{\text{trans}}}{k_{\text{cis}}} (\underline{3} \rightarrow \underline{45}, \underline{46}) = 20 \quad (30^{\circ}\text{C})$$

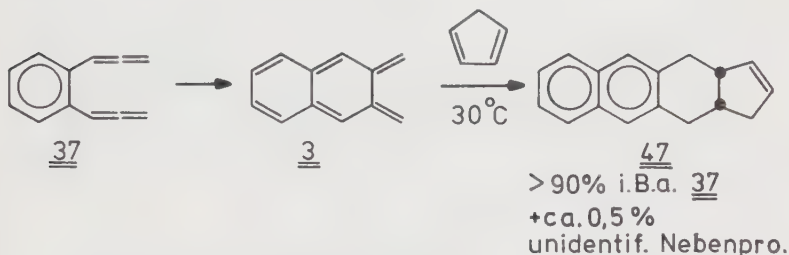
Hieraus ergibt sich, daß bei der Ermittlung der Spezifität der einzusetzende cis-Zimtsäureester eine Reinheit von 99,995% besitzen muß, wenn, wie angestrebt, eine Spezifitätsaussage auf dem Niveau von 99,9% erreicht werden soll. Auf diesem Hintergrund wird verständlich, daß erste Versuche mit einem cis-Zimtsäuremethylester, der gemäß GLC einheitlich war, (> 99,9%) substantielle Mengen (ca. 5%) vom "verbotenen" trans-Addukt 45 lieferten. Erst nachdem dieser cis-Zimtsäureester zusätzlich durch präparative Säulenchromatographie auf einen nicht mehr quantifizierten Reinheitsgrad gereinigt war, blieb die Bildung des "verbotenen" Produkts gemäß Tabelle 14 aus. Wie weiterhin aus Tabelle 14 hervorgeht, ist die Reaktivität des cis-1,2-Dichlorethylens zu gering, um mit der Bildung der Dimeren von 3 konkurrieren zu können.

3.2. Reaktion mit Dienen

Wie in Kap. 2.1.2. berichtet wurde, beobachtet man bei der Umsetzung des thermisch generierten o-Chinodimethan (2) mit Cyclopentadien neben der [4+2]-Addition die Bildung kleiner Mengen (ca. 0,5%) des [4+4]-Addukts 25. Der postulierte erhöhte Diradikalcharakter des Naphthochinodime-

thans (3) sollte in der Reaktion mit Cyclopentadien einen erhöhten Anteil des vermutlich zweistufig gebildeten [4+4]-Addukts erwarten lassen. Um diese Überlegungen zu überprüfen, setzten wir analog zu den Reaktionen mit den Olefinen (cf. 3.1.) des Bisallen 37 mit überschüssigem Cyclopentadien um.

Das dominierende Produkt dieser Umsetzung ist das [4+2]-Addukt 47, dessen Struktur sich eindeutig aus den im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen Daten ergibt.

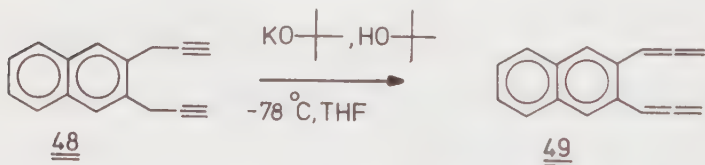


Die HPLC-Analyse des rohen Reaktionsgemisches zeigt neben diesem Produkt nur ein weiteres Produktan, das bei der Annahme vergleichbarer Extinktionskoeffizienten aber nur ca. 0,5% des gebildeten Produkts 47 ausmacht. Im Hinblick auf die geringe Menge wurde auf eine Isolierung und Charakterisierung dieses zweiten Produkts verzichtet. Seine chromatographischen Eigenschaften schließen nicht aus, daß es sich um das erwartete [4+4]-Addukt handeln könnte. Das Reaktionsgeschehen wird augenscheinlich ganz von der synchronen Diels-Alder-Reaktion beherrscht und dem diradikalischen Reaktionsweg kommt auch beim Naphthochinodimethan (3) noch kaum nennenswerte Bedeutung zu.

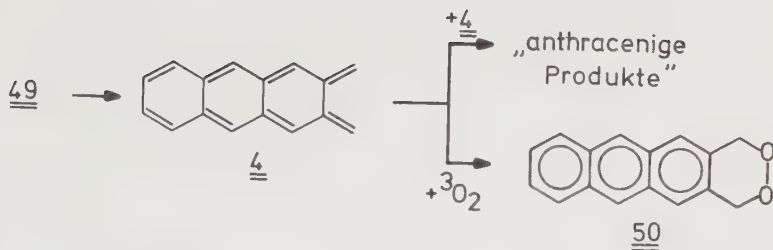
4. REAKTIONEN DES ANTHROCHINODIMETHANS (4)

In der Reihe der in dieser Arbeit untersuchten Chinodimethane (2 - 4) sollte das Anthrochinodimethan (4) den höchsten Diradikalcharakter besitzen (cf. Schema 1). Damit stellt sich die Frage, ob die bei den niederen Homologen 2 und 3 gefundene, weitgehende Stereospezifität ihrer [4+2]-Cycloadditionen auch noch für das Anthrochinodimethan (4) zu beobachten ist oder ob hier schließlich die Konkurrenz mit dem unspezifischen, zweistufigen Reaktionsverlauf sichtbar wird.

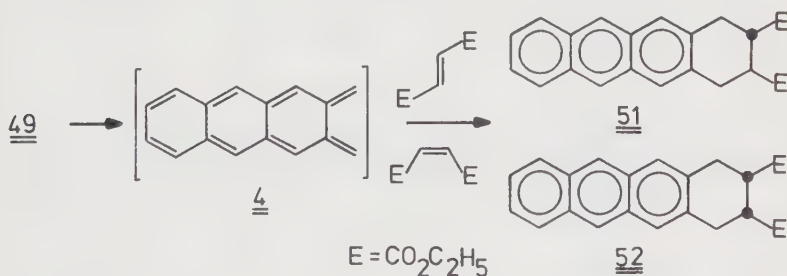
Zur Generierung des Anthrochinodimethans (4) bot sich das von Sondheimer [37] durch basenkatalysierte Umlagerung des 2,3-Dipropargylnaphthalins (48) in 48%iger Ausbeute erhaltene 2,3-Dipropadienylnaphthalin (49) an.



Das Bisallen 49 reagiert bei 30°C in sauerstofffreier Lösung mit einer Halbwertszeit von 100 Minuten zu "anthracenigen Produkten" ab, während in Gegenwart von Sauerstoff in 97%iger Ausbeute das Peroxid 50 erhalten wird [37]. Diese Befunde wurden von Sondheimer im Sinne einer Umlagerung des 2,3-Dipropadienylnaphthalins (49) zum Anthrochinodimethan (4) und dessen anschließender Dimerisation bzw. Reaktion mit Sauerstoff interpretiert.



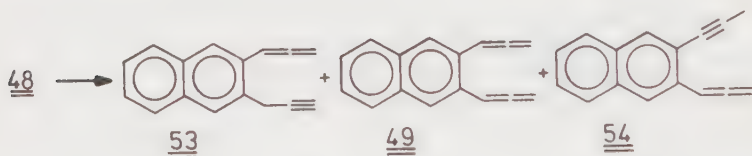
Analog zu den Ergebnissen bei der Isomerisierung des Bisallens 37 zum Naphthochinodimethan (3) wurde diese Betrachtungsweise durch Abfangreaktionen gestützt. Wurde die basenkatalysierte Umlagerung von 48 in Gegenwart von Fumarsäure- bzw. Maleinsäurediethylester vorgenommen, so erhielt Sondheimer die Tetrahydronaphthacenderivate 51 und 52 in hoher Stereoselektivität (> 95%).



Die gleichen beim Naphthochinodimethan (3) geäußerten Vorbehalte in bezug auf diese Abfangreaktionen (cf. 3.) veranlaßten uns die Untersuchungen von Sondheimer [37] am Anthrochinodimethan (4) erneut aufzugreifen.

4.1. Reaktionen mit Olefinen

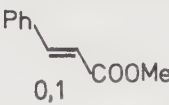
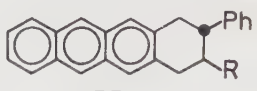
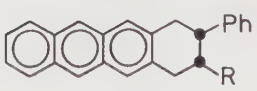
Bei der für die geplanten Abfangreaktionen notwendigen Synthese des Bisallens 49 wurde auf die Darstellung in Substanz verzichtet. Vielmehr wendeten wir die schon beim Bisallen 37 befriedigend verlaufende extraktive Technik an, d.h. das Bisacetylen 48 wurde in THF bei -78°C mit Kalium-tert.-Butanolat und tert.-Butanol in das Bisallen 49 überführt, das dann extraktiv (cf. 7.10.2.) aus der Reaktionsmischung abgetrennt wurde. Für die Abfangreaktionen wurde der neutralisierte n-Hexan-Extrakt dann jeweils mit dem gewünschten Dienophil versetzt und zwei Stunden auf 40°C erwärmt. Auch in diesem Fall fielen als Nebenprodukte der Isomerisierung die gemischten Acetylenallene 53 und 54 an, die jedoch in den durchgeführten Abfangreaktionen zu keinen Komplikationen Anlaß gaben.



Weder mit cis- noch mit trans-1,2-Dichlorethylen gelang es, das intermediär auftretende Anthrochinodimethan (4) abzufangen. In allen Versuchen wurden nur nichtbehandelbare, unlösliche Substanzen erhalten. Erfolgreich verliefen dagegen die Abfangexperimente mit cis- und trans-Zimtsäuremethylester. Die zu Vergleichszwecken und zur Etablierung der Analytik erforderlichen reinen 1,2,3,4-Tetrahydronaphthacenderivate (55 bzw. 56) erhielten wir aus präparativen Umsetzungen des

Bisallens 49 mit cis- bzw. trans-Zimtsäuremethylester. Die Struktur der Addukte 55 und 56 ergibt sich eindeutig aus den im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen spektroskopischen Daten. Die Produkte der Abfangreaktionen wurden mittels HPLC analysiert, wobei die erarbeiteten Trennbedingungen es gestatten, 0,1% eines Isomeren im Gemisch mit dem anderen Isomeren zu erkennen. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tab. 15: Abfangexperimente von Anthrochinodimethan (4) mit cis- und trans-Zimtsäuremethylester

Substrat c[mol/l]	Dienophil c[mol/l]	%Addukt ⁺⁺ (NMR)	Isomerenreinheit (HPLC)
<u>49</u> 0,01 ⁺⁾	 0,1	> 90	 <u>55</u> 99,9%
<u>49</u> 0,01 ⁺⁾	 0,3	> 50	 <u>56</u> 99,9% R = COOMe

+) Geschätzt für 90% Umsatz von 48 nach 49 und 90%ige Extraktion von 49.
 ++) in bezug auf 49.

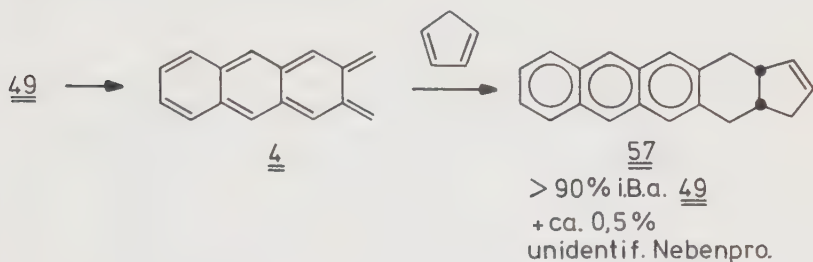
Im Rahmen unserer Analysengenauigkeit verlaufen also auch diese Reaktionen stereospezifisch. Für die Anforderungen an die Isomerenreinheit speziell des weniger reaktiven cis-Zimtsäureesters gilt ähnliches wie bei seinen Reaktionen mit Napthochinodimethan (3). Mit diesem Ergebnis in Händen erübrigte es sich, die laut Sondheimer [37] mit mindestens 95%iger Stereoselektivität verlaufenden Reaktionen von 4 mit Fumarsäure- bzw. Maleinsäurediethylester zu wiederholen.

4.2. Reaktionen mit Dienen

Wie oben (cf. 2.1.2. und 3.2.) berichtet wurde, beobachtet man bei der Reaktion von thermisch generiertem Benzochinodimethan (2) bzw. Napthochinodimethan (3) mit Cyclopentadien ganz dominierend die Bildung des jeweiligen Diels-Alder-Produkts. Die [4+4]-Addukte werden, wenn überhaupt, nur in Anteilen von <0,5% gebildet.

Ein analoges Experiment führte man auch noch mit dem Anthrochinodimethan (4) durch. Wie bei den Abfangversuchen mit cis- und trans-Zimtsäuremethylester beschrieben, wurde das Bisallen 49 hergestellt und mit überschüssigem Cyclopentadien umgesetzt. Das dominierende Produkt auch dieser Reaktion ist das [4+2]-Addukt 57, dessen Struktur sich eindeutig aus den im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen Eigenschaften ergibt. Wie schon bei der analogen Reaktion des Napthochinodimethans (3) zeigte die HPLC-Analyse des rohen Reaktionsgemisches, daß neben diesem Produkt nur ein weiteres Produkt gebildet wird. Unterstellt man

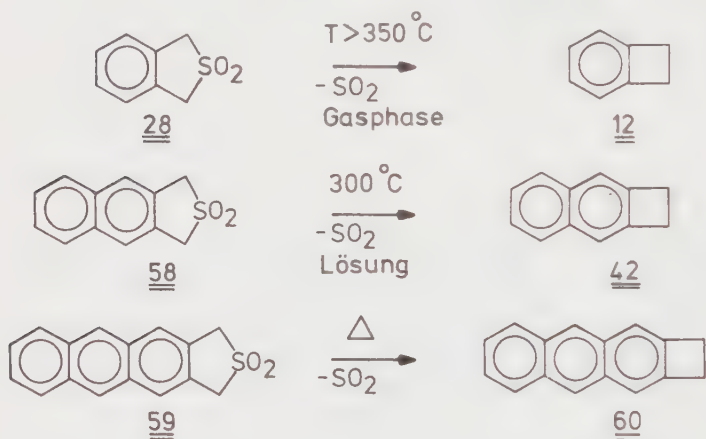
vergleichbare Extinktionskoeffizienten für beide Produkte, dann wird dieses Nebenprodukt in einem Anteil von ca. 0,5% des Hauptproduktes 57 gebildet. Auf eine Isolierung und Charakterisierung dieses Nebenproduktes wurde verzichtet.



Dieses Ergebnis, zusammen mit der beobachteten Stereospezifität der [4+2]-Additionen, führt zu dem Schluß, daß offenbar auch das Reaktionsgeschehen beim Anthrochinodimethan (4) ganz von der synchronen Diels-Alder-Reaktion beherrscht wird. Der Diradikalcharakter auch des Anthrochinodimethans (4) reicht noch nicht aus, daß der zweistufige Reaktionsweg mit der synchronen Reaktion konkurrieren kann.

5. SYNTHESE DES ANTHROCYCLOBUTENS 60

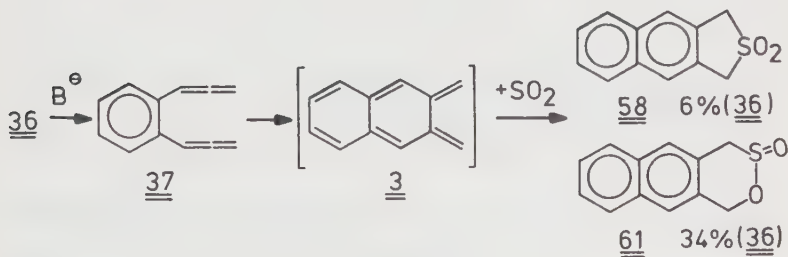
Das 1,3-Dihydrobenzothiophen-2,2-dioxid (28) und das 1,3-Dihydronaphthothiophen-2,2-dioxid (58) sind wohlbekannte Substrate zur Generierung von Benzocyclobuten (12) [18] bzw. Naphthocyclobuten (42) [38].



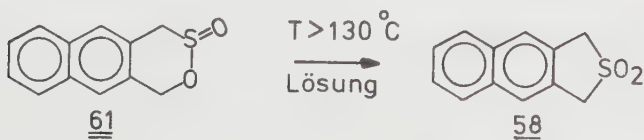
Die analoge Darstellung des nächsthöheren Homologen, des Anthrocyclobutens (60), scheiterte bis jetzt, da das ohnehin schon schwer zugängliche 2,3-Dimethylantracen nicht nach den konventionellen Methoden in das benötigte Sulfon 59 überführt werden konnte. Zwar konnte kürzlich erstmals Anthrocyclobuten (60) über die Reaktion von Dehydronaphthalin mit 1,2-Bis-exomethylencyclobutan und anschließender Aromatisierung erhalten werden [45]; im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Aktivierungsschwelle der Ringöffnung benzannelierter Cyclobutene wurde jedoch nach einem neuen,

effektiveren Zugang zu Anthrocylobuten (60) gesucht. Es stellte sich die Frage, ob das Sulfon 59 nicht durch Umsetzung des Anthrochinodimethans (4) mit Schwefeldioxid zugänglich ist, das durch Thermolyse in das Cyclobuten 60 überführbar sein sollte.

Die Durchführbarkeit dieses neuen Konzeptes sollte zuerst an der Synthese des Sulfons 58 erprobt werden. Dazu sättigte man die erhaltene Lösung des o-Dipropadienylbenzols (37) (cf. 3.1.) in der Kälte ($T < 0^{\circ}\text{C}$) mit SO_2 und ließ anschließend zwei Stunden unter SO_2 bei ca. 30°C reagieren. Als Reaktionsprodukte wurde ein Gemisch aus Sulfon 58 und dem isomeren Sulfinester 61 isoliert (58/61 = 15/85). Die Ausbeute betrug ca. 40% in bezug auf das eingesetzte Bisacetylen 36.

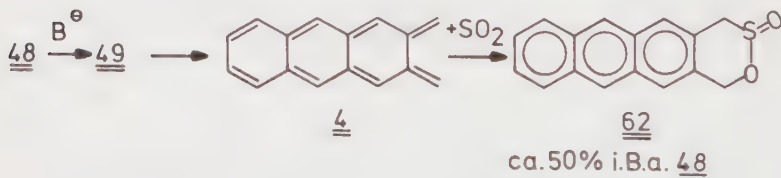


Der Sulfinester 61 lagert sich in Lösung oberhalb von 130°C quantitativ in das Sulfon 58 um.



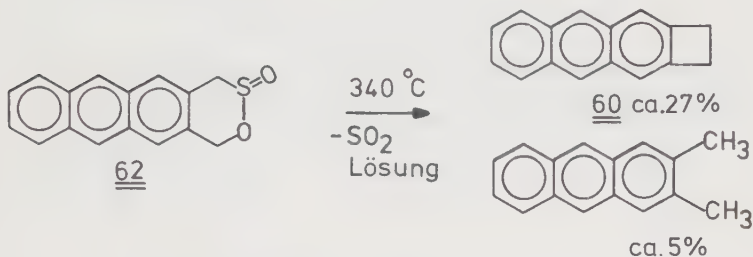
Bedenkt man, daß zur Generierung des Naphtocyclobutens (42) das Sulfon 58 in Lösung auf 300°C erhitzt werden muß, dann entfällt für die Darstellung des Naphtocyclobutens (42) die Isolierung und Umlagerung des Sulfinesters 61, und das aus der SO₂-Umsetzung erhaltene Produktgemisch kann direkt der Thermolyse unterworfen werden.

In Analogie zu den Versuchen mit dem Bisallen 37 wurde nun die Synthese des Anthrocyclobutens (60) angegangen. Dazu sättigten wir eine Lösung des 2,3-Dipropadienylnaphthalins (49) (cf. 4.1.) in der Kälte (T < 0°C) mit SO₂ und ließen anschließend zwei Stunden unter SO₂ bei 40°C reagieren. Dabei fiel ein mikrokristalliner, gelblicher Niederschlag aus, dessen extreme Unlöslichkeit in allen üblichen organischen Lösungsmitteln die Charakterisierung durch ein NMR-Spektrum verhinderte, sein IR-Spektrum (KBr, s. exp. Teil) ließ jedoch durch Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum des Sulfinesters 61 den Schluß zu, daß es sich in der Hauptsache um den Sulfinester 62 handeln sollte.



Das so erhaltene SO₂-Addukt wurde ohne weitere Reinigungsoperationen zur Darstellung des Anthrocyclobutens (60) eingesetzt. Dazu wurde es ca. 20 Minuten in Phthalsäuredi-n-butylester auf 340°C erhitzt. Nach Verseifung des Phthalsäure-

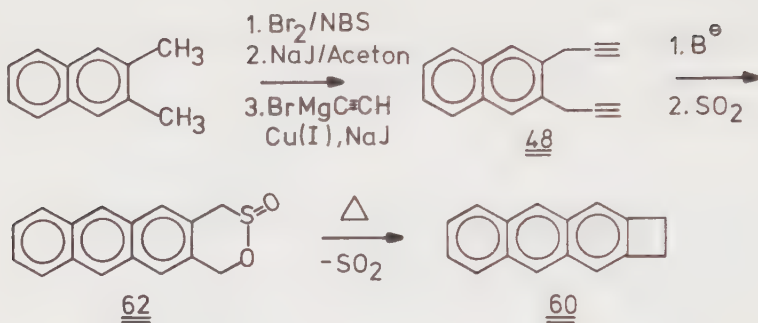
esters mittels alkoholischer KOH isolierte man nach üblicher Aufarbeitung und Reinigung des erhaltenen Reaktionsrückstands mittels präp. DC in ca. 25-33%iger Ausbeute ein Produktgemisch aus etwa 85% des gewünschten Anthrocylobutens (60) und ca. 15% 2,3-Dimethylanthracen.



Zur Charakterisierung des Anthrocylobutens 60 wurden ca. 100 mg des erhaltenen Gemisches durch präparative HPLC an einer Reverse-Phase-Säule (C₁₈) in die Komponenten aufgetrennt. Die Struktur des isolierten Produkts 60 ergibt sich eindeutig aus seinen im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen spektroskopischen Eigenschaften.

Der Syntheseweg für die Darstellung des Anthrocylobutens (60) ist in Schema 5 zusammengestellt.

Schema 5: Synthese des Anthrocylobutens (60)



6. ZUSAMMENFASSUNG

Stereochemische und kinetische Untersuchungen sowie Experimente unter hohem Druck deuten auf einen einstufigen Verlauf der [4+2]-Cycloadditionen des thermisch generierten o-Chinodimethans (2).

Durch blitzlichtspektroskopische Untersuchungen wurde die Kinetik der Reaktion von o-Chinodimethan (2) mit trans-1,2-Dichlorethylen ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gehorcht einer Arrhenius-Gleichung mit

$$k = 3,1 \times 10^5 \exp [-(9,6 \pm 0,25 \text{ kcal/mol})/RT] \text{ l/mol} \times \text{s} \quad .$$

Die sich von o-Chinodimethan (2) ableitenden Dimeren, das Dibenzocycloocta-1,5-dien (9) und das Spiro[5.5]-2,3-benzo-11-methylen-2,7,9-trien (8) werden ausgehend von thermisch generiertem o-Chinodimethan (2) in zwei konkurrierenden Reaktionen gebildet, die unterschiedliche Aktivierungsvolumina besitzen.

Bei der Photolyse des 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]-hept-5-en-7-ons (11) in Lösung wird in Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge das Singulett- bzw. das Triplett-o-Chinodimethan (2) generiert.

Die Cycloadditionen des Triplett-o-Chinodimethans (2) verlaufen zweistufig. Seine Dimerisation führt ausschließlich zum [4+4]-Addukt 9.

T₁-o-Chinodimethan (2) ist ein effektiver Sensibilisator zur Generierung von Singulett-Sauerstoff.

Bei der Thermolyse von 11 in Lösung bleibt die Bildung von T₁-o-Chinodimethan (2) aus.

Die [4+2]-Cycloadditionen von Naphtho- und Anthrochinodimethan (3 bzw. 4) verlaufen streng stereospezifisch. Ein experimenteller Hinweis für ihren in bezug auf 2 gesteigerten Diradikalcharakter ließ sich nicht erbringen.

Ein neues Synthesekonzept zur Darstellung benzannelierter Cyclobutenderivate wird am Beispiel der Synthese von Anthrocyclobuten (60) vorgestellt.

7. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^1H -NMR-Spektren	Hochauflösungs-Kernresonanz-Spektrometer Varian-A-60D Varian-NV-14
----------------------------	--

Infrarot-Spektren	Perkin-Elmer Infrarot-Gitter-Spektrometer 325
-------------------	---

Massen-Spektren	CH-5 MAT-Varian
-----------------	-----------------

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit folgenden Gaschromatographen durchgeführt:

1. Perkin-Elmer Fraktometer F 20
2. Perkin-Elmer Fraktometer F 7
3. Hewlett-Packard 5750 Research-Chromatograph

Die quantitativen Auswertungen der Gaschromatogramme erfolgten mit den Integratoren:

- I. Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrator
- II. Autolab 6300 Digital-Integrator.

Für die präparative Gaschromatographie wurde der Varian-Aaerograph 90 P eingesetzt.

Als analytische bzw. als präparative Säulen dienten:

- a) DC-200 Kap.-Säule (50 m, unpolar, Stahl)
- b) OV-225 Kap.-Säule (50 m, mittelpolar, Stahl)
- c) Apiezon (3 m, 10% auf Chromosorb P)

- d) DEGS Kap.-Säule (100 m, hochpolar, Stahl)
- e) TCEPE (30 cm, 10% auf Chromosorb P)
- f) SE 30 (1,5 m, 10% auf Chromosorb P)
- g) DEGS (3 m, 10% auf Chromosorb P)

Die jeweils verwendete stationäre Phase, der benutzte Gaschromatograph und der jeweils eingesetzte Integrator sind im folgenden Text mit den oben angeführten Kennzahlen bzw. Kennbuchstaben angegeben. Als Trägergas diente jeweils Helium. Bei den Kap.-Säulen wurde mit einer Strömungsteilung von 1:50 gearbeitet. Die Strömung am Ende der jeweiligen Kap.-Säule wurde auf etwa 1 ml/min eingestellt.

Die HPLC-Analysen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Pumpe: Waters 6000 A
Einspritzsystem: U6K, Waters
Detektor: Altex, UV-Detektor, Mod. 153
Säulen: Si-60 und Si-100 (je 3,1 x 250 mm).

Die präparativen, flüssigkeitschromatographischen Trennungen im Niederdruckbereich erfolgten auf Fertigsäulen (Kieselgel 60, Größe C, Fa. Merck), die mit einer Duramat-Dosierungseinrichtung (Pumpe: ProMinent electronic, Typ 1001 SC; Pulsationsdämpfer) verbunden waren. Die Probensammlung erfolgte mit dem Ultrorac Fraktionssammler 7000 (Fa. LKB) in Verbindung mit dem UV-Detektor Uvicord 4701 A (Fa. LKB).

Die dickschichtchromatographischen Trennungen erfolgten auf Kieselgel 60 F 254 Fertigplatten (Fa. Merck).

Als Photolyselampen wurden verwendet:

1. Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 (Phillips)
2. Quecksilberniederdruckbrenner RPR-3000 Å
(Southern New England Ultraviolett Company, Middletown,
USA).

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Herrn Dr. D. Müller sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

Herrn Dr. H. Hermann sei für die gewährte Meßzeit und die Unterstützung bei der Auswertung der Blitzlichtphotolyse-messungen gedankt.

Herrn Ing.-grad. R. Breuckmann und Herrn Ing.-grad. R. Weber sei für ihre Hilfe bei den chromatographischen Arbeiten gedankt.

Für die Durchführung einiger präparativer Arbeiten danke ich Herrn J. Jäger und Frau B. Materne.

Für wertvolle Vorarbeiten zu diesem Thema danke ich Herrn Dr. M. Biermann.

Für Diskussionen und Anregungen danke ich:

Herrn Prof. Dr. F.G. Klärner, Herrn Prof. Dr. H. Hemetsberger, Herrn Priv.-Doz. Dr. E.K.G. Schmidt, Herrn Dr. G. Erker, Herrn Dr. H.W. Lennartz, Herrn Dr. P. Hörstermann, Herrn Dr. J. Klewer, Herrn Dipl.-Chem. W. Hoffmann, Herrn Dipl.-

Chem. H. Meier, Herrn Dipl.-Chem. D. Wittich und Herrn
Dipl.-Chem. K. Jelich.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und
die Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W.R.
Roth.

7.1. Darstellung der Abfangprodukte des o-Chinodimethans (2) mit Olefinen

Die als Vergleichssubstanzen benötigten reinen [4+2]-
Addukte aus o-Chinodimethan (2) und den entsprechenden Olefi-
nen ließen sich in allen Fällen präparativ mit Benzocyclo-
buten [39] als o-Chinodimethan-Synthon durch thermische
Ringöffnung und anschließende Reaktion mit den Olefinen er-
halten.

7.1.1. Darstellung von cis- und trans-2-Methyl-3-phenyl- 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (19 und 18)

Durch Reaktion von cis- bzw. trans-Zimtsäureethylester mit
Benzocyclobuten [39] bei 210°C in Toluol waren die entspre-
chenden Addukte isolierbar und durch die Sequenz:

1. Reduktion (LiAlH_4)
2. Tosylierung (TsCl/Py)
3. Reduktion (LiAlH_4)

in die Kohlenwasserstoffe 19 und 18 überführbar [33].

GC-Trennbedingungen: 1, II, b, 175°C

Retentionszeiten: trans-Isomeres 18: 107 Min.
cis-Isomeres 19: 116 Min.

19: farbloses Öl

M^+ -Peak = 222

C/H-Elementaranalyse:

exp: 91,59% C

ber: 91,8 % C

8,39% H

8,2% H

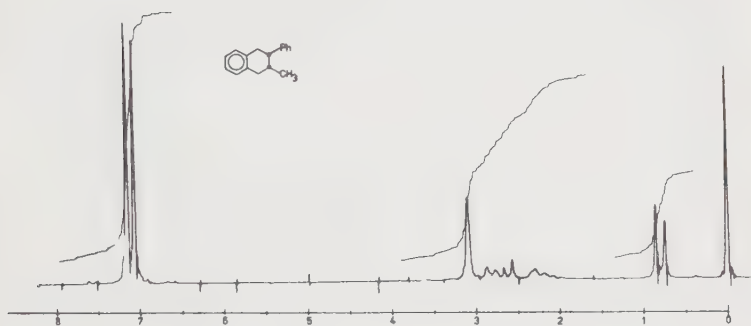


Abb. 3: NMR-Spektrum von 19 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

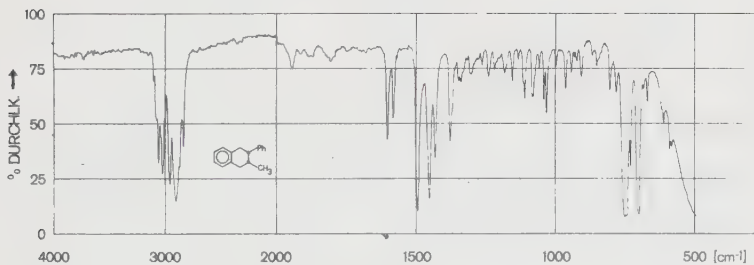


Abb. 4: IR-Spektrum von 19 (Film)

18: farblose Kristalle, Smp. = $59^{\circ}\text{C} \pm 1$

M^+ -Peak = 222

C/H-Elementaranalyse:

exp: 91,58% C ber: 91,8% C

8,42% H 8,2% H

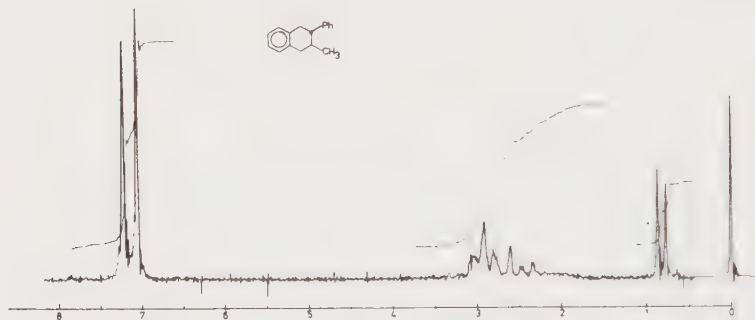


Abb. 5: NMR-Spektrum von 18 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

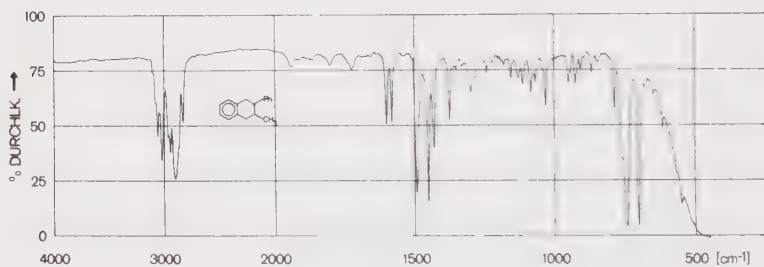


Abb. 6: IR-Spektrum von 18 (Film)

7.1.2. Darstellung von trans-2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (14)

5 g (48 mmol) Benzocyclobuten [39] wurden mit 25 g (257 mmol) trans-1,2-Dichlorethylen (Fluka, purum) in 100 ml Toluol 24 Stunden unter Argon in einem Teflonautoklaven auf 210°C erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer blieb ein fast farbloser, kristallisierender Rückstand übrig. Das NMR-Spektrum des Reaktionsrückstands deutete auf die Anwesenheit von über 90% des gewünschten Additionsproduktes. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.

14: Ausbeute = 8,2 g (= 85%)

Smp. = 82°C (lange weiße Nadeln)

lt. Literatur [43]: Smp. = 83,5°C

M⁺-Peak = 200, 16,2% (³⁵Cl, ³⁵Cl)

= 202, 10,7% (³⁷Cl, ³⁵Cl)

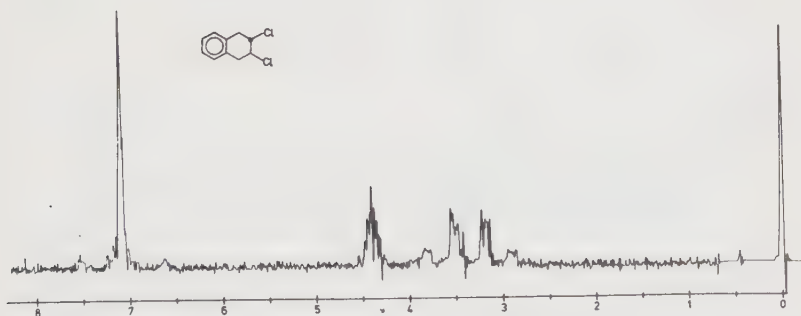


Abb. 7: NMR-Spektrum von 14 (CDCl₃, TMS, 60 MHz)

7.1.3. Darstellung von cis-1,2-Dichlorethylen

In Abwandlung der Vorschrift [40] wurden 500 g trans-1,2-Dichlorethylen (Fluka, purum) mit einigen Tropfen Brom versetzt und in einem 1 l Einhalskolben mit CaCl_2 -Trockenrohr unter Rühren (Magnetrührer) zwei Stunden dem Licht einer ULTRA-Lux Lampe (Osram) ausgesetzt. Die Bestrahlung wurde einige Male kurz unterbrochen, um eine Überhitzung der Lösung zu vermeiden. Die anfänglich braune Färbung war nach etwa 20 Minuten Bestrahlung mit dem Auge nicht mehr wahrzunehmen. Anschließend wusch man die Lösung zweimal mit wäßriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und zweimal mit Wasser und trocknete anschließend die org. Phase über Na_2SO_4 .

Das Gemisch (70% cis, 30% trans, NMR) wurde zweimal über eine 1m-Spaltrohrkolonne bei Normaldruck fraktioniert. Nach der zweiten Destillation hatte sich das cis-Isomere in der Fraktion 59°C - 61°C auf über 99,95% angereichert.

Sdp. (trans-Isomer) = $48,35^\circ\text{C}$ (760 Torr)

Sdp. (cis-Isomer) = $60,25^\circ\text{C}$ (760 Torr)

GC-Analyse: 3, I, f, 55°C .

7.1.4. Darstellung von cis-2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (15)

Analog zur Darstellung des trans-Isomeren 14 setzte man 5 g (48 mmol) Benzocyclobuten [39] mit 25 g (257 mmol) cis-1,2-Dichlorethylen 24 Stunden bei 210°C im Teflonautoklaven um. Nach Abziehen des ebenfalls als Lösungsmittel verwendeten Toluols und des überschüssigen Olefins erhielt man einen Rückstand, dessen NMR-Spektrum auf die Entstehung von etwa

80% des erwarteten Addukts 15 und von etwa 10% 1,5-Dibenzocyclooctadien-1,5 ("[4+4]-Dimeres") (9) hinwies. Aus diesem Gemisch ließ sich das gewünschte Produkt 15 nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol als farbloser Feststoff isolieren.

15: Ausbeute = 4,34 g (45%)

Smp. (weiße Nadeln) = $61^{\circ}\text{C} \pm 1$

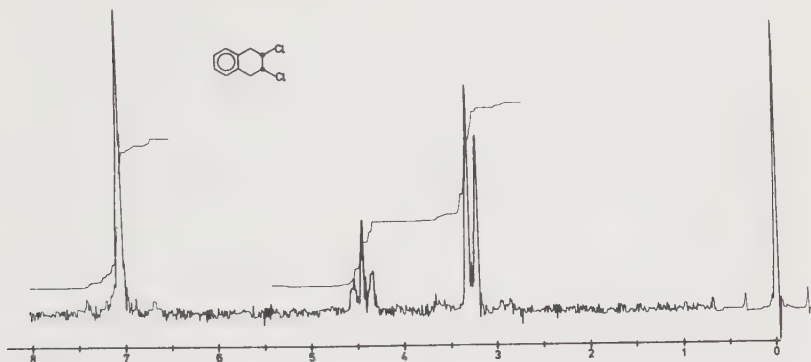


Abb. 8: NMR-Spektrum von 15 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

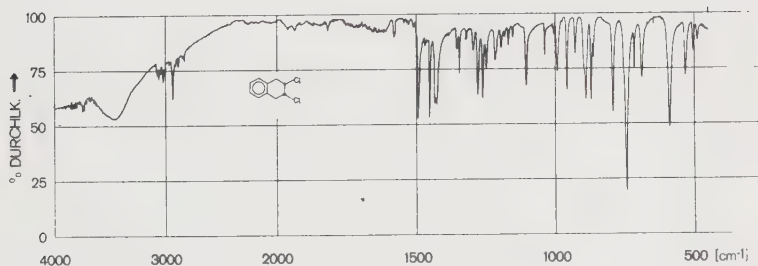


Abb. 9: IR-Spektrum von 15 (KBr)

GC-Trennbedingungen: 1, II, a, 160°C
Retentionszeiten: trans-Isomeres 14 = 21 Min.
cis-Isomeres 15 = 26 Min.

7.1.5. Darstellung von cis-9,10-Benzobicyclo[6.4.0]-
dodec-9-en (16)

19,5 g (0,18 mol) cis-Cycloocten (Merck, zur Synthese) und 3 g (29 mmol) Benzocyclobuten [39] wurden zusammen mit 30 ml Toluol nach Argonbegasung in einem Stahlautoklaven 20 Stunden auf 210°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile blieb ein leicht dunkel gefärbtes Öl zurück. Das NMR-Spektrum dieses Rückstands zeigte neben Spuren (5%) des [4+4]-Dimeren 9 nur Signale, die im Sinne des erwarteten Additionsprodukts 16 gedeutet werden konnten. Aus 300 mg des Rückstands wurde durch präparative Schichtchromatographie (Hexan/CH₂Cl₂ = 20/1) das Addukt 16 rein isoliert. Die GC-Analyse (1,II,b,175°C) bewies die Einheitlichkeit des Produkts.

Retentionszeit: 81 Min.

16: farbloses Öl

M^+ -Peak = 214

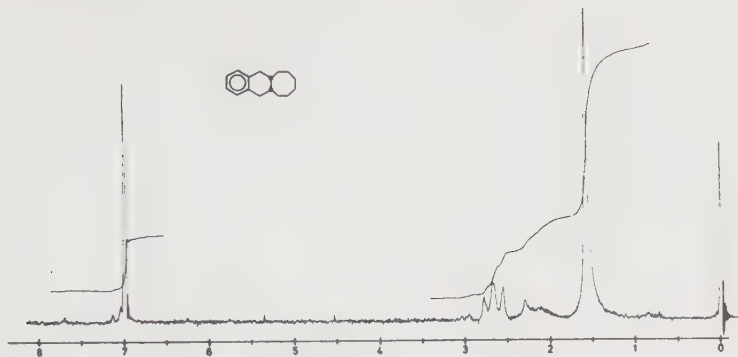


Abb. 10: NMR-Spektrum von 16 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

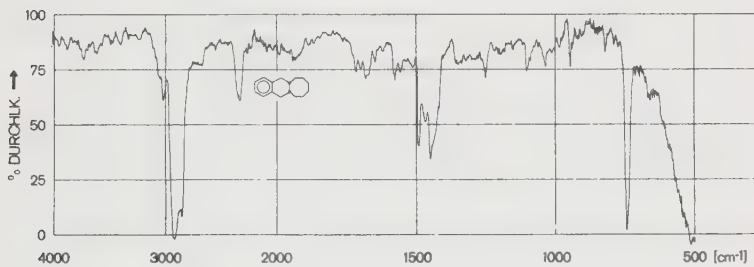


Abb. 11: IR-Spektrum von 16 (Film)

7.1.6. Darstellung von trans-Cycloocten

Entsprechend der Vorschrift [41] wurde eine Lösung von 29,2 g (0,1 mol) N,N,N-Trimethylcyclooctylammoniumjodid in 150 ml H₂O vier Stunden mit nassem, neutralen Ag₂O, das frisch aus 34 g (0,2 mol) AgNO₃ gefällt worden war, gerührt. Die Mischung wurde anschließend filtriert, der Feststoff mit H₂O gewaschen und das Filtrat engte man dann am Rotationsverdampfer bei 60°C Badtemperatur ein.

Die zurückbleibende quartäre Base wurde portionsweise in einen 250 ml Zweihalsrundkolben getropft, der in einem Ölbad auf 100°C vorgeheizt worden war und über eine kurze Brücke mit einer Kühlfalle (Aceton/CO₂) verbunden war. Der Kolben wurde über die Kühlfalle mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. (Am Ende der Reaktion trat starke Schaumbildung auf, so daß einige Male belüftet werden mußte.) Das ausgefrorene H₂O, N(CH₃)₃, Cycloocten-Gemisch wurde anschließend aufgetaut und man beobachtete die Ausbildung von zwei Phasen (eventuell nach Zugabe von etwas H₂O). Die wässrige (unten) Phase wurde im Tiefkühlfach eines Kühlschranks wieder eingefroren. Die überstehende flüssige org. Phase wurde danach einfach abgegossen. Die aufgetaute wässrige Phase wurde mit ca. 10%iger H₂SO₄ angesäuert und dreimal mit je 75 ml extrahiert. Die abgetrennte org. Phase vereinigte man nun mit den Hexanextrakten und wusch mit H₂O neutral. Die org. Phase wurde anschließend mit fünf Portionen (75 - 100 ml) 20%iger wässriger AgNO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigte wässrige Phase wurde zur Entfernung des mitgerissenen cis-Cyclooctens zweimal mit je 100 ml Hexan nachgewaschen.

Die so erhaltene Lösung des Silberkomplexes von trans-Cycloocten goß man nun langsam zu 150 ml Ammoniakwasser (Konz.), das mit zerstoßenem Eis versetzt war. Das trans-Cycloocten wurde mit drei Portionen von je 100 ml Hexan extrahiert und nach üblichem Waschen und Trocknen nach Abziehen des Hexan am Rotationsverdampfer (R.T.) isoliert. Das Produkt von mehreren Ansätzen wurde über eine 50 cm Spaltrohrkolonne bei 80 Torr und 80°C Ölbad fraktioniert. Man erhielt umgerechnet auf einen Ansatz 5,3 g reines trans-Cycloocten (55%).

7.1.7. Darstellung von trans-9,10-Benzybicyclo[6.4.0]-
dodec-9-en (17)

1,5 g Benzocyclobuten [39] (14 mmol) und 3,2 g trans-Cycloocten (29 mmol) löst man in etwa 20 ml Toluol und erhitzte das Gemisch nach Argonspülung im Teflonautoklaven sechs Stunden auf 210°C. Anschließend zog man die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer ab. Beim Versetzen des in CHCl_3 aufgenommenen Rückstands mit CH_2Cl_2 fiel ein weißes Material aus. Nach dem Abfiltrieren wurden die Lösungsmittel erneut abrotiert, und der Rückstand (farbloses Öl) NMR-spektroskopisch untersucht. Das erhaltene Spektrum ließ sich im Sinne des gesuchten Addukts 17 deuten. Die GC-Analyse (1,II,b,175°C, Retentionszeit = 78 Min.) bewies die Einheitlichkeit des Produkts. Die Ausbeute betrug aufgrund der offenbaren thermischen Instabilität des Olefins nur etwa 10%. Ökonomischer in Hinsicht auf den Einsatz des trans-Cyclooctens erwiesen sich die Umsetzungen des bicyclischen Ketons 11 mit trans-

Cycloocten, die in nahezu quantitativer Ausbeute das gewünschte Produkt 17 in gaschromatographischer Reinheit lieferten (s.u.).

17: farbloses Öl

M^+ -Peak = 214

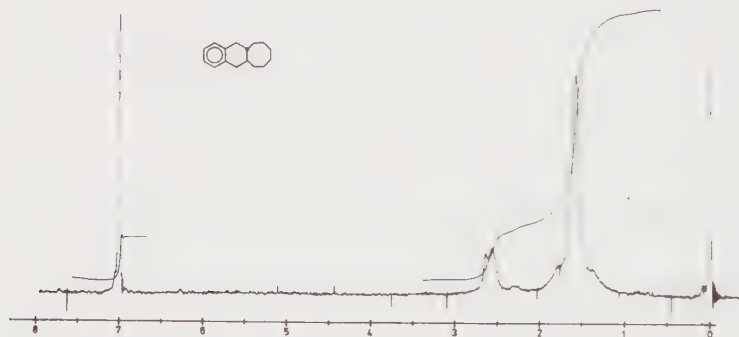


Abb. 12: NMR-Spektrum von 17 (CDCl₃, TMS, 60 MHz)

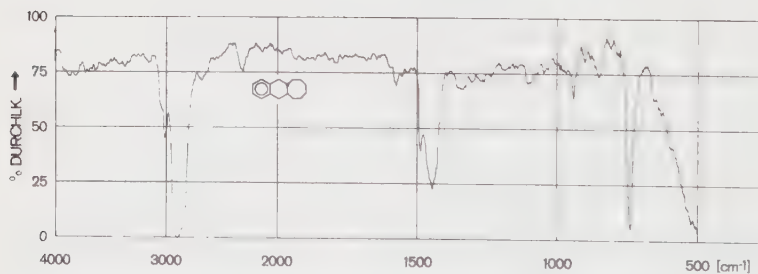


Abb. 13: IR-Spektrum von 17 (Film)

7.2. Thermolysen von 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-5-en-7-on (11) in Gegenwart von Olefinen

Das bicyclische Keton 11 wurde jeweils frisch aus dem Diäthylketal 13 durch Deketalisierung mit 60%iger wäßriger Essigsäure bei 60°C gewonnen [3]

Die Thermolysen von 11 wurden bei 80-85°C im Dunkeln unter Argon durchgeführt. Unter diesen Bedingungen beträgt die Halbwertszeit des Ketons 11 etwa 10 Minuten. Nach zwei Stunden beendete man die Thermolyse und analysierte die Reaktionslösungen direkt nach dem Abziehen von Lösungsmitteln bzw. überschüssigen Mengen an zugesetztem Olefin mittels der für die jeweils zu erwartenden Adduktisomeren erarbeiteten GC-Analytik.

7.2.1. Thermolyse von 11 in Gegenwart von cis-1,2-Dichlorethylen

0,5 g Keton 11 wurden in 50 ml cis-1,2-Dichlorethylen (> 99,95%ig, cf. 7.1.3.) in einer Glasampulle nach Argonspülung im Vakuum abgeschmolzen und danach thermolysiert. GC-Analyse (I,II,a,160°C):

cis-Addukt 15 = 44,4%

8 + 9 = 54,9%

7.2.2. Thermolyse von 11 in Gegenwart von trans-1,2-Dichlorethylen

Ansatz: 0,5 g Keton 11 und 5 ml trans-1,2-Dichlorethylen

Durchführung: analog zu 7.2.1.

GC-Analyse (1,II,a,160°C):

trans-Addukt 14 = 82,4%

8 + 9 = 17,4%

7.2.3. Thermolyse von 11 in Gegenwart von cis-Cycloocten

300 µl Keton 11 (ca. 2 mmol) gab man unter Argon zu 5 ml cis-Cycloocten (ca. 40 mmol, frisch dest.) in einen 25 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Argoneinlaß. Anschließend wurde in einem auf 85°C vorgeheiztem Ölbad thermolysiert.

GC-Analyse (2,II,b,175°C):

cis-Isomer 16 = 43%

8 + 9 = 56%

7.2.4. Thermolyse von 11 in Gegenwart von trans-Cycloocten

Ansatz: 200 µl Keton 11 (ca. 1,3 mmol), 2 ml trans-Cycloocten (ca. 15 mmol) in 5 ml Toluol.

Durchführung: analog zu 7.2.3.

GC-Analyse (2,II,b,175°C):

trans-Isomer 17 = 100%

7.2.5. Thermolyse von 11 in Gegenwart von cis-β-Methylstyrol [33,44]

Aufgrund der Beobachtung von großen Reaktivitätsunterschieden zwischen dem cis- und trans-Olefin bei jeden bisher untersuchten Paaren geometrisch isomerer Olefine in bezug auf ihre

Reaktivität gegenüber o-Chinodimethan (2) wurde die Reaktion von cis- β -Methylstyrol mit o-Chinodimethan (2) [33] erneut untersucht.

Dazu wurde eine Mischung aus 200 μ l Keton 11 (ca. 1,3 mmol) und 3 ml cis- β -Methylstyrol [33,44] (ca. 20 mmol, durch präp. GC gereinigt. Säule: c bei 150°C, R $\geq$ 99,9%ig) analog zu 7.2.3. behandelt:

GC-Analyse (1,II,b,175°C):

cis-Isomer 19 = 47%

8 + 9 = 52%

7.2.6. Thermolyse von 11 in Gegenwart von trans- β -Methylstyrol

Ansatz und Ausführung: analog zu 7.2.5.

GC-Analyse (1,II,b,175°C):

trans-Isomer 18 = 95%

8 + 9 = 5%

7.2.7. Thermolyse von 11 in Gegenwart von Cyclopentadien (Cp)

1 ml Cp (frisch umkondensiert, ca. 12 mmol) wurde in 5 ml Toluol mit 200 μ l Keton 11 (ca. 1,3 mmol) versetzt und in einer Glasampulle nach Argonspülung im Vakuum abgeschmolzen.

Anschließend wurde wie üblich thermolysiert.

GC-Analyse (1,II,d,170°C):

[4+2]-Addukt 24 = 99,7%

[4+4]-Addukt 25 (cf. 7.3.5.) = 0,3%

(ohne Berücksichtigung des gebildeten Di.-Cp).

Das in 7.1.8. gefundene Nebenprodukt (mit ca. 1%) hatte die gleiche Retentionszeit wie 25.

7.2.8. Untersuchung des Reaktionsablaufs bei der Thermolyse von 11 in Gegenwart von Dienophilen

- a) In einem NMR-Röhrchen versetzte man jeweils 45 μ l des Diethylketals 13 mit 20 μ l CH_2Cl_2 als innerer Standard und drei Mol-Equivalenten des entsprechenden Dienophils und füllte mit C_6D_6 auf 0,5 ml Gesamtvolumen auf. Anschließend wurde das Röhrchen im Vakuum abgeschmolzen und bei $80\text{--}90^\circ\text{C}$ thermolysiert. Auch nach drei Stunden hatte sich in keinem Fall das Verhältnis von Diethylketal 13 zu CH_2Cl_2 geändert (NMR-Vergleich der Signalintensitäten der exocyclischen Methylenprotonen von 13 und der der Methylenprotonen des CH_2Cl_2).
- b) In je einem NMR-Röhrchen versetzte man 45 μ l Keton 11 mit einem bzw. fünf Mol-Equivalenten des entsprechenden Dienophils und 20 μ l CH_2Cl_2 als innerer Standard und füllte gegebenenfalls mit C_6D_6 auf 0,5 ml Gesamtvolumen auf. Die Röhrchen wurden mit Argon begast und anschließend im Vakuum abgeschmolzen. Danach wurden zwei dieser Röhrchen, die sich nur durch die um den Faktor fünf unterschiedliche Konzentration des eingesetzten Dienophils unterschieden, bei 75°C simultan thermolysiert. Jeweils in Zeitabständen von 10 Minuten wurde die Thermolyse unterbrochen und die NMR-Signalintensität der exocyclischen Methylenprotonen von 11 mit der der Methylenprotonen des CH_2Cl_2 verglichen. Je fünf Messungen bestätig-

ten, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von 11 unabhängig von der Konzentration des jeweils zugesetzten Dienophils ist.

7.3. Photolysen von 11 in Gegenwart von Olefinen in Lösung

Für die Photolysen wurden mit N₂ gespülte Lösungen von 11 in reinen Olefinen (bei schlechtem Abfänger) oder in Gemischen aus Olefin und inerten Lösungsmitteln eingesetzt.

Man führte die Photolysen jeweils in zwei verschiedenen Apparaturen mit zwei verschiedenen Lichtquellen aus.

a) Pyrex-Tauchlampenapparatur mit HPK 125

b) Rayonet-Reaktor bestückt mit 16 75 W RPR-3000 Å Lampen, in einem 200 ml Quarzgefäß mit innliegender Kühlspirale, Gasein- bzw. -auslaß und Rührer (KPG).

Nach beendeter Bestrahlung wurden die überschüssigen Mengen an Olefin und Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand direkt im GC oder NMR analysiert. Auch die abdestillierten Olefine wurden jeweils im GC analysiert. In keinem Fall konnte jedoch eine nennenswerte cis-trans Isomerisierung beobachtet werden.

Falls nicht anders angegeben, fanden alle Photolysen bei Raumtemperatur statt.

7.3.1. Photolyse von 11 in Gegenwart von cis-1,2-Dichlor-ethylen

0,5 g Keton 11 wurden in 130 ml cis-Olefin unter Stickstoff zwei Stunden bestrahlt.

1. mit HPK 125:

GC-Analyse (1,II,a,160°C):

cis-Isomeres 15 = 10,5%

trans-Isomeres 14 = 4,5%

[4+4]-Dimeres 9 = 84 %

2. mit RPR-3000 Å

GC-Analyse (1,II,a,160°C):

cis-Isomeres 15 = 5%

8 + 9 = 95%

7.3.2. Photolyse von 11 in Gegenwart von trans-1,2-Dichlor-ethylen

0,5 g Keton 11 wurden in 130 ml trans-Olefin (dest., über Mol.-Sieb 4 Å gelagert) unter Stickstoffspülung zwei Stunden bestrahlt.

1. mit HPK 125:

GC-Analyse (1,II,a,160°C):

trans-Isomeres 14 = 77,9%

cis-Isomeres 15 = 12,1%

[4+4]-Dimeres 9 = 9,5%

2. mit RPR-3000 Å:

GC-Analyse (1,II,a,160°C):

trans-Isomeres 14 = 77,7%

cis-Isomeres 15 = 1,9%

8 + 9 = 20 %

7.3.3. Photolyse von 11 in Gegenwart von cis-Cycloocten

Je 250 µl Keton 11 in einer Mischung aus 40 ml cis-Cycloocten (frisch dest., über Mol.-Sieb 4 Å gelagert) und etwa 100 ml n-Hexan (Uvasol, Merck) wurden zwei Stunden unter Stickstoffspülung bestrahlt.

1. mit HPK 125:

GC-Analyse (1,II,b,175°C):

cis-Isomeres 16 = 58,2%

trans-Isomeres 17 = 16 %

[4+4]-Dimeres 9 = 25,4%

2. mit RPR-3000 Å:

GC-Analyse (1,II,b,175°C):

cis-Isomeres 16 = 15,5%

trans-Isomeres 17 = 2 %

8 + 9 = 79,5%

7.3.4. Photolyse von 11 in Gegenwart von trans-Cycloocten

300 µl Keton 11 (ca. 2 mmol) und 5 ml trans-Cycloocten (ca. 40 mmol) in 20 ml Hexan (Uvasol, Merck) wurden in einer Pyrex-Ringapparatur unter Stickstoff zwei Stunden bestrahlt.

mit HPK 125:

GC-Analyse (1,II,b,175°C):

trans-Isomeres 17 = 100% .

300 µl Keton 11 (ca. 2 mmol) und 2 ml trans-Cycloocten (ca. 20 mmol) wurden in 120 ml Hexan (Uvasol, Merck) unter Stickstoffspülung zwei Stunden bestrahlt:

mit HPK 125:

GC-Analyse (1,II,b,175°C):

trans-Isomeres 17 = 94,5%

cis-Isomeres 16 = 3,2%

[4+4]-Dimeres 9 = 2,3%

300 µl Keton 11 (ca. 2 mmol) und 0,5 ml trans-Cycloocten (ca. 4 mmol) in 120 ml Hexan (Uvasol, Merck) wurden unter Stickstoffspülung zwei Stunden bestrahlt.

mit HPK 125:

GC-Analyse (1,II,b,175°C)

trans-Isomeres 17 = 84,9%

cis-Isomeres 16 = 4,6%

[4+4]-Dimeres 9 = 10,4%

7.3.5. Photolyse von 11 in Gegenwart von Cyclopentadien (Cp)

2,5 ml Cp (frisch dest.) wurden in etwa 120 ml Hexan (Uvasol, Merck) mit 250 µl Keton 11 versetzt und unter Stickstoffspülung zwei Stunden bestrahlt.

1. mit HPK 125:

GC-Analyse (1,I,b,175°C):

[4+2]-Addukt = 40,2%

"x" = [4+4]-Addukt 25 = 32,4%

[4+4]-Dimeres 9 = 14,1%

Zur Identifizierung des Produkts "x" trennte man das Reaktionsgemisch durch präparative Gaschromatographie (Säule: g, 180°C) auf. Nach zweimaliger Trennung isolierte man ein farbloses Öl, das langsam kristallisierte. Die Retentionszeit auf Säule b stimmte mit der von "x" überein; ihm konnte aufgrund der Spektren (NMR, Masse, IR) die Struktur des [4+4]-Addukts 25 aus Cp und o-Chinodimethan (2) zugeordnet werden.

25: niedrig schmelzende weiße Kristalle

M^+ -Peak = 170

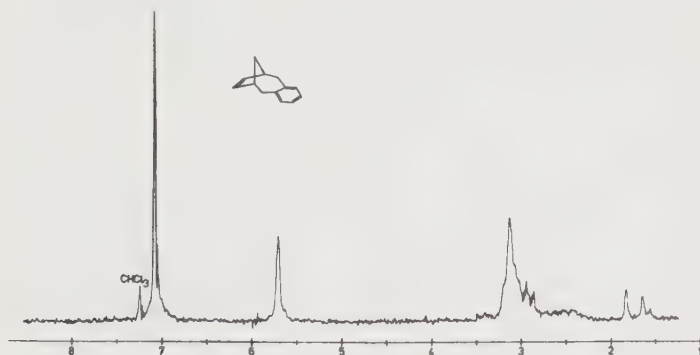


Abb. 16: NMR-Spektrum von 25 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

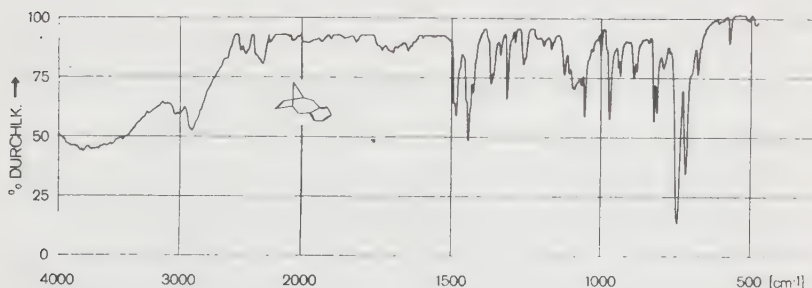


Abb. 17: IR-Spektrum von 25 (KBr)

2. mit RUL 3000:

GC-Analyse (1, I, b, 175°C):

[4+2]-Addukt 24 = 61,5%

[4+4]-Addukt 25 = 3,6%

8 + 9 = 26,4%

7.4. Thermische Reaktion von 11 mit Schwefeldioxid in
Lösung

In einem Teflonautoklaven (V = 25 ml) wurden 10 ml Benzol (abs.) bei 0°C mit SO₂ gesättigt, und nach Zugabe von 0,5 ml Keton 11 thermolysierte man zwei Stunden im geschlossenen Autoklaven bei 85°C. Nach dem Abziehen des Benzols am Rotationsverdampfer blieb ein farbloser kristallisierender Rückstand zurück. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) erkannte man das erwartete 1,3-Dihydrobenzothiophen-2,2-dioxid (28) [18] anhand seines charakteristischen Singulets der benzyli- schen Protonen bei $\sigma = 4,25$. Signale von den Dimeren 8 und 9 konnten nicht beobachtet werden. Das NMR-Spektrum zeigte jedoch darüber hinaus deutlich Signale mindestens einer unbekannten Substanz. Daraufhin wurde der Rückstand dünn- schichtchromatographisch (CH₂Cl₂) analysiert. Neben dem durch Referenzsubstanz gesicherten Auftreten des Sulfons 28 konnte nur ein zweiter Substanzfleck identifiziert werden. Daraufhin trennte man die Reaktionsmischung durch prä- parative Schichtchromatographie (CH₂Cl₂/CH₃COOCH₃ = 5/1) auf. Die unbekannte Substanz (untere Zone) erhielt man als niedrig schmelzende, farblose, kristalline Substanz. Die Elementaranalyse wies dieser Substanz die gleiche Element-

zusammensetzung wie dem Sulfon 28 zu. Schließlich konnte dieser Substanz (29) anhand seiner Spektren [30] als der dem Sulfon 28 isomere Sulfinester 29 identifiziert werden. Daraufhin ließ sich das Produktverhältnis von 28 zu 29 aus dem NMR-Spektrum des Reaktionsrückstands zu etwa 1:1 ermitteln.

29 [30]: farblose, niedrig schmelzende Kristalle

Der M^+ -Peak ist im Massenspektrum nicht zu beobachten. Der 100%-Peak, gleichzeitig der Peak mit dem höchsten Molekulargewicht, ist der durch SO_2 -Eliminierung entstandene 104-Peak.

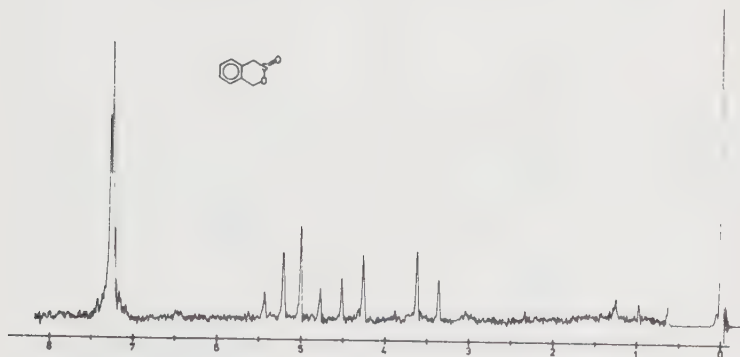


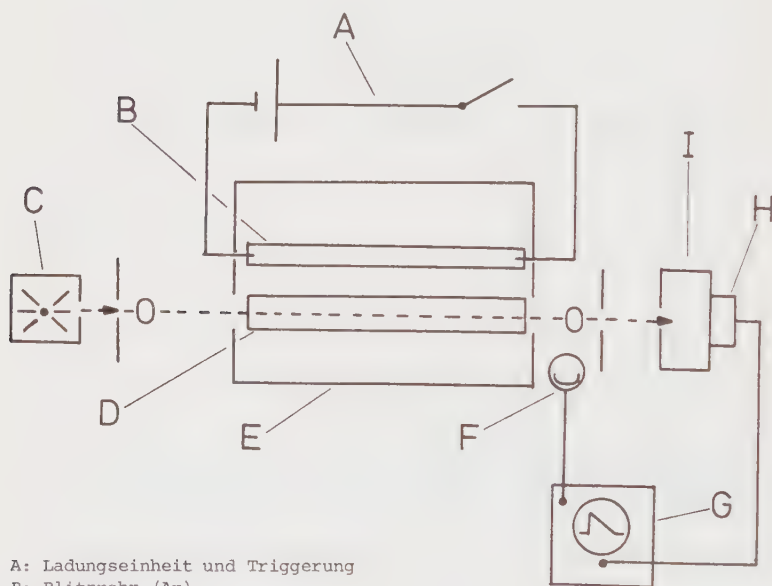
Abb. 18: NMR-Spektrum von 29 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

Das Diethylketal von 11 reagierte unter den obengenannten Bedingungen nicht mit SO_2 .

Beim Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeit von 11 in Benzol bzw. in mit SO_2 gesättigtem Benzol bei $75^\circ C$ im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen stellte man keine nennenswerte Beschleunigung des Ketonzerfalls durch das SO_2 fest.

7.5. Blitzlichtphotolytisch bestimmte Kinetik der Reaktion von o-Chinodimethan (2) mit verschiedenen Olefinen

Die von uns benutzte Apparatur, die schematisch in Abb. 19 dargestellt ist, hat Hermann [34] ausführlich beschrieben und wurde in dieser Form von Biermann [3] dazu benutzt, um die Kinetik der Dimerisation des o-Chinodimethans (2) zu bestimmen.



- A: Ladungseinheit und Triggerung
- B: Blitzrohr (Ar)
- C: Xe-Hochdrucklampe (Meßlicht)
- D: Suprasil-Küvette
- E: Verspiegeltes Reflektorgehäuse
- F: Photozelle
- G: Oszillator
- H: Photomultiplier
- I: Monochromator

Abb. 19: Schematischer Aufbau der Blitzlichtphotolyseapparatur

Die Zeitauflösung der Meßanordnung betrug ca. 5 μ s. Die totale Blitzenergie betrug in allen Experimenten 25 J.

Die mit Argon gefüllte Blitzröhre und die Küvette befanden sich je in einer der beiden Brennnachsen eines Ellipsenspiegels, der in einem Gehäuse untergebracht war, das mit thermostatisierter Druckluft durchspült werden konnte, um die jeweils gewünschte Temperatur in der Probenküvette einstellen zu können.

Durch den gasdichten Küvettenverschluß führte man zur Temperaturmessung ein Pt-100 Thermoelement, das bis in die Probenlösung reichte. Als Anzeigegerät diente ein Mettler TM 15. Die Genauigkeit ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) dieser Kombination wurde durch Vergleich mit geeichten Hg-Thermometern kontrolliert.

Bei der Wahl der jeweils eingesetzten Abfängerkonzentration mußten zwei Faktoren berücksichtigt werden:

1. Die Menge an Abfänger mußte ausreichen, um eine Reaktion pseudo 1. Ordnung in bezug auf 2 zu erreichen.
2. Bei $\lambda = 300 \text{ nm}$ mußte die Probe (ohne 11) genügend transparent sein, um den Karbonylchromophor von 11 anregen zu können.

7.5.1. Bestimmung der Kinetik der Reaktion von 2 mit trans-1,2-Dichlorethylen

Durch Einwiegen von 8,1 mg Keton 11 (frisch dest.) in 50 ml trans-1,2-Dichlorethylen (Fluka, dest. und über Mol.-Sieb $4 \text{ \AA}$ unter Argon gelagert) stellte man eine etwa $1,2 \times 10^{-3}$ molare Lösung von 11 her. Diese Lösung wurde durch 30 minütiges Durchperlen von Argon (reinst) weitgehendst von Sauer-

stoff befreit und unter Argon in eine 13 cm Suprasil-Küvette ($\varnothing = 1$ cm) überführt und nach Einführung des Thermoelements gasdicht verschlossen. Die Küvette setzte man in die Apparatur und stellte die gewünschte Temperatur ein. Anschließend wurde die Lösung geblitzt. Mit dem Meßlicht, das vor Eintritt in die Küvette einen 369 nm Interferenzfilter passierte, um sekundäre Photolyse des Ketons 11 zu verhindern, beobachtete man beim Maximum der langwelligsten Absorption von 2 ($\epsilon_{\text{max}} = \text{ca. } 3000 \text{ l}\cdot\text{cm/mol}$ bei $\lambda = 369 \text{ nm}$ [3,14]). Dabei erhielt man typische Abklingkurven.

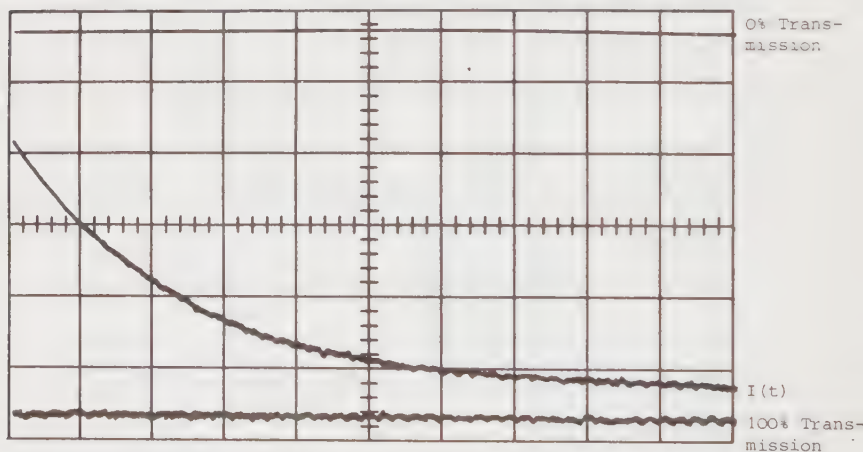


Abb. 20: Abklingkurve von 2 in Gegenwart von trans-1,2-Dichlorethylen

Die auf dem Oszillographen sichtbaren Abklingkurven wurden direkt über einen Transientenrecorder (DASON) in digitale Informationen umgewandelt und anschließend maschinell ausge-

wertet*. Bei diesen Auswertungen wurde jeweils eine Anpassung für eine Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß in jedem Fall die Anpassung für das Abklingen nach 1. Ordnung die besseren Ergebnisse lieferte.

Da gilt: $k \text{ (2. Ord.)} = \frac{k \text{ (psd. 1. Ord.)}}{[\text{Abfänger}]}$,

erhielt man die gesuchten k-Werte für die Reaktion 2. Ordnung durch Division mit der Konzentration aus trans-1,2-Dichlorethylen ($C \approx 13 \text{ mol/l}$). Die einzelnen k-Werte wiesen nur Fehler von 1 - 2% auf, doch streuten die bei einer Temperatur erhaltenen k-Werte aus apparativen Gründen [3] erheblich.

*An dieser Stelle sei dem Rechenzentrum des Max-Planck-Instituts für Kohleforschung (Mühlheim) für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit gedankt.

Tab. 16: Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung

T [°C]	k[l/mol sec] × 100	$\bar{k} \pm \delta \times 100$
4,0	0,885	0,91 ± 0,05
	0,884	
	0,969	
9,5	1,145	1,2 ± 0,1
	1,364	
	1,212	
	1,095	
	1,405	
	1,208	
19,8	2,138	2,3 ± 0,13
	2,489	
	2,257	
	2,289	
	2,294	
25,6	2,891	3,0 ± 0,21
	3,115	
	3,102	
	2,602	
	3,089	
29,0	3,423	3,6 ± 0,5
	3,011	
	3,746	
	4,379	
	3,654	
36,1	5,304	5,6 ± 0,28
	5,885	
	5,782	
	5,438	

Durch Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ und anschließende Least-Square-Analyse wurden schließlich die Werte für die Aktivierungsenergie E_A und den A-Faktor ermittelt.

$$E_A = 9,57 \pm 0,25 \text{ kcal/mol}$$

$$A = 3,1 \cdot 10^5 \pm 1,3 \cdot 10^5$$

7.5.2. Geschwindigkeit der Reaktion von 2 mit MSA bei Raumtemperatur

Durch Einwaage von 6,4 mg Keton 11 in 50 ml Acetonitril (Uvasol, Merck), das Maleinsäureanhydrid in einer Konzentration von 0,01 mol/l enthielt, stellte man die Analysenlösung her. Durch NMR-Versuche war sichergestellt, daß das Keton 11 bei Raumtemperatur nicht merklich mit MSA reagierte. Die Lösung spülte man anschließend mit Argon, in die Küvette überführt, blitzte man bei Raumtemperatur ($= 25^{\circ}\text{C}$). Die Auswertung (cf. 7.5.1.) ergab jeweils glatte Reaktionen pseudo 1. Ordnung. Die aus acht Messungen ermittelten k -Werte (pseudo 1. Ordnung) sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tab. 17: k -Werte [s^{-1}] für die Reaktion von MSA mit 2

[T °C]	k [s^{-1}]	$\bar{k}$ [s^{-1}] $\pm \delta$
25,0	915	995 $\pm$ 83
	1159	
	987	
	1075	
	938	
	983	
	930	
	973	

Daraus ergibt sich mit $C_{\text{MSA}} = 0,01 \text{ mol/l}$

$$k \text{ (2.Ord.)} = 9,95 \cdot 10^4 \pm 8,3 \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{s}.$$

7.5.3. Geschwindigkeit der Reaktion von 2 mit Cyclopentadien (CP)

8,5 mg Keton 11 gab man zu 50 ml einer 0,95 molaren Lösung von CP (frisch dest.) in Acetonitril (Uvasol, Merck) und spülte 30 Minuten mit Argon. Anschließend wurde nach den üblichen Vorbereitungen bei Raumtemperatur geblitzt.

In Tabelle 18 sind die erhaltenen k-Werte pseudo 1. Ordnung angegeben.

Tab. 18: k-Werte (pseudo 1. Ordnung) der Reaktion von CP mit 2

T[°C]	k [s ⁻¹]	$\bar{k}$ [s ⁻¹] ± δ
25,0	0,678	0,55 ± 0,1
	0,319	
	0,563	
	0,569	
	0,632	
	0,526	

Daraus ergibt sich mit $C_{CP} = 0,95 \text{ mol/l}$

$$\bar{k} \text{ (2. Ord.)} = 5,8 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol} \cdot \text{s} \quad .$$

7.5.4. Geschwindigkeit der Reaktion von 2 mit Fumarsäuredinitril

8,5 mg Keton 11 gab man zu 50 ml einer $1,0 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung von Fumarsäuredinitril (Merck) in Acetonitril (Uvasol, Merck). Nach 30 minütigem Spülen mit Argon wurde wie üblich bei Raumtemperatur geblitzt.

In Tabelle 19 sind die erhaltenen k-Werte pseudo 1. Ordnung angegeben.

Tab. 19: k-Werte [s^{-1}] der Reaktion von Fumarsäuredinitril mit 2

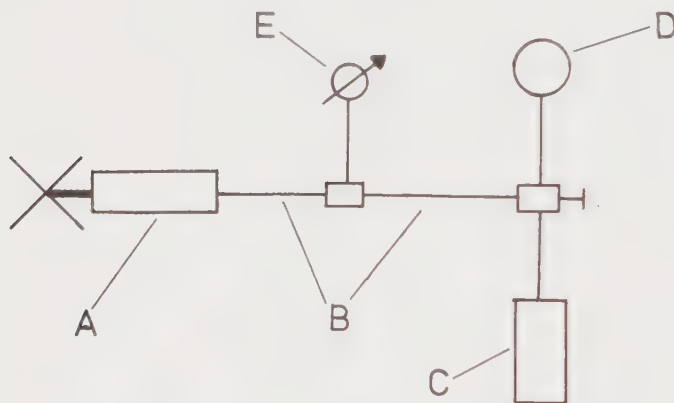
$T[^\circ\text{C}]$	$k[\text{s}^{-1}]$	$\bar{k}[\text{s}^{-1}] \pm \delta$
25,0	4,356	$4,4 \pm 0,4$
	5,044	
	4,676	
	4,061	
	4,021	

Daraus ergibt sich mit $C_{\text{FUDN}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$$\bar{k} \text{ (2.Ord.)} = 4,4 \cdot 10^2 \pm 0,4 \cdot 10^2 \text{ l/mol}\cdot\text{s} .$$

7.6. Druckeinfluß auf das Reaktionsverhalten des o-Chinodimethans (2)

Die Reaktionen unter hohem Druck wurden in der in Abb. 20 schematisch abgebildeten Apparatur durchgeführt, deren allgemeine Funktionsweise unten kurz angegeben ist*.



- A: Spindelpresse
- B: Druckübertragungskapillaren
- C: Autoklav
- D: Reservoirgefäß
- E: Druckmeßinstrument

Abb. 21: Schematischer Aufbau der Hochdruckapparatur

Bei geöffnetem Weg $\overline{AD}$ ($\overline{AC}$ geschlossen) saugt man die Druckübertragungsflüssigkeit (n-Heptan) aus dem Reservoirgefäß D durch Zurückdrehen des Kolbens der Spindelpresse an. Danach wurde $\overline{AD}$ geschlossen und $\overline{AC}$ geöffnet. Durch Vordrehen

*Für die Überlassung der Apparatur sei Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider gedankt.

des Kolbens der Spindelpresse wurde nun das n-Heptan in den Autoklaven (B; $r_1 = 0,25$ cm, $r_A = 0,7$ cm, $L = 15$ cm) gedrückt. Der Druck wurde durch die Widerstandsänderung eines in ein Öl eingebetteten Metalldrahtes (E) an einem Digitalinstrument direkt angezeigt. Der maximal mit dieser Apparatur zu erreichende Druck war mit 3000 bar angegeben.

7.6.1. Vorbereiten der Proben und Füllen des Autoklaven

Zur Vermeidung des direkten Kontakts zwischen Probe und Metallwand des Autoklaven wurden alle Reaktionen in einer schlauchartigen Teflonhülse ($\varnothing = 3,7$ mm, $L = 7$ cm) durchgeführt.

Da als Substrat zur Generierung des o-Chinodimethans (2) wieder das bicyclische Keton 11 eingesetzt werden sollte, mußte berücksichtigt werden, daß bei der Thermolyse CO entstand, das bei zu hoher Konzentration zu einem Verspritzen der Lösung nach Öffnen des Autoklaven durch den Sprudelfeffekt führen könnte. Das geringe Volumen (~ 700 μ l) der Teflonhülse und die erzwungene geringe Konzentration an Keton 11 machten somit nur analytische Reaktionen möglich.

Die Teflonhülse wurde mit der jeweiligen Lösung gefüllt, die Konzentration des Ketons betrug in der Regel ca. 2% und wurde mit einem durchbohrten, konischen Teflonstopfen verschlossen. Die Durchbohrung diente zur schnelleren Gleichgewichtsdruckeinstellung beim Abdrücken und Entspannen und war zudem so klein, daß eine effektive Durchmischung von Probelösung und Druckübertragungsflüssigkeit unmöglich war. Die so gefüllte Teflonhülse wurde in den Autoklaven eingeführt und

das restliche Volumen mit n-Heptan aufgefüllt. Danach wurde der Autoklav direkt mit den Druckübertragungskapillaren verbunden.

7.6.2. Druckeinfluß auf das Verhältnis der gebildeten o-Chinodimethandimeren in Abwesenheit anderer Anfänger

In 1,5 ml Toluol (entgast) löste man 33 mg Keton 11 und 15 mg Diphenyläther als innerer Standard. Mit einem Teil dieser Lösung füllte man die Teflonhülse, den Rest gab man in ein gasdicht verschließbares Glasgefäß. Nach Einführen der Teflonhülse in den Autoklaven wurde dieser langsam (15 Minuten) auf etwa 2700 bar gebracht. Der Autoklav und das Glasgefäß wurden anschließend in den auf 85°C vorgeheizten Säulenofen eines Gaschromatographen gestellt und 60 Minuten thermolysiert. Danach ließ man abkühlen und entspannte den Autoklaven. Die Proben wurden direkt im GC (3,I,e,140°C, Injektor = 190°C) analysiert.

Ergebnisse der Thermolysen:

1. bei 1 bar

Produkt bzw. Standard	Peak-Fläche	%	<u>8/9</u>
Diphenylether	390	48	
<u>8</u>	324	40	77/23
<u>9</u>	99,6	12	

$$\sum = 813,6$$

2. bei 2700 bar

Produkt bzw. Standard	Peak-Fläche	%	<u>8/9</u>
Diphenylether	390	55	
<u>8</u>	267	38	84/16
<u>9</u>	46,7	7	

$$\sum = 703,7$$

Offenbar bildet 2 verstärkt bei hohen Drucken nicht nur Dimere, sondern reagiert zu höhermolekularen Substanzen ab, die im GC nicht mehr analysiert werden konnten.

Dem o-Chinodimethan (2) stehen im Prinzip das Keton 11 und das Spiro-Dimere (8) zur weiteren Reaktion neben der Dimerisierung zur Verfügung. Aus diesen Versuchen konnte daher nur die qualitative Aussage abgeleitet werden, daß Druckerhöhung die Bildung des Spiro-Dimeren (8) begünstigt wird.

7.6.3. Druckeinfluß auf die Thermolyse von 11 in Gegenwart von trans-1,2-Dichlorethylen

In 1,8 ml Toluol (abs., entgast und unter Argon gelagert) löste man 160 µl trans-1,2-Dichlorethylen und 40 µl Keton 11. Mit einem Teil dieser Lösung füllte man die Teflonhülse, überführte diese in den Autoklaven und brachte den Autoklaven langsam (15 Minuten) auf etwa 2700 bar. Den Rest der Lösung verschloß man in einer Glasampulle und thermolytierte beide Gefäße (Glasampulle und Autoklav) 60 Minuten in vorgeheiztem Säulenofen eines Gaschromatographen bei 85°C. Die Lösungen wurden anschließend nach Erkalten und Entspannen des Autoklaven direkt im GC (3,I,e,140°C, Inj. = 190°C)

analysiert. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Tab. 20 zusammengestellt.

Tab. 20: Druckeinfluß auf das Dimerenverhältnis (8 vs. 9) bei der Dimerisation von 2 in Gegenwart von trans-1,2-Dichlorethylen

Druck [bar]	<u>8</u> (in %)	<u>9</u> (in %)	<u>14</u> (in %)	<u>8/9</u>
1	52	14,4	33,5	78/22
2700	37,5	2,6	59,9	95/5

Die Flächensumme der Gaschromatogramme beider Reaktionen war in diesem Fall in bezug auf den zugesetzten inneren Standard Diphenylether gleich.

7.7. Temperatureinfluß auf das Dimerenverhältnis (8 vs. 9) bei der Thermolyse von 11

Je 4 ml Toluol (abs., entgast und unter Argon gelagert) wurden unter Argon in einem 25 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer im Ölbad auf die gewünschte Temperatur vortemperiert. Dann versetzte man mit 100 µl Keton 11 und thermolysierte jeweils über den in Tabelle 21 angegebenen Zeitraum, der laut NMR-Versuchen dazu ausreichte, um mehr als 95% des eingesetzten Ketons 11 zu zersetzen. Anschließend analysierte man die Reaktionsmischung direkt im GC (3,1,e,140°C). Die Ergebnisse dieser Versuche findet man in Tabelle 21.

Tab. 21: Temperatureinfluß auf das Dimerenverhältnis (8 vs. 9)

T [°C]	t [Min]	<u>9</u> (in %)	<u>8</u> (in %)
110	5	17 ± 1	83 ± 1
100	10	16 ± 1	84 ± 1
85	60	13 ± 1	87 ± 1
69	360	10,5±1	89,5±1

Die GC-Analysen sind aufgrund geringfügiger Zersetzung des Spiro-Dimeren 8 auf der Säule bzw. im Injektor mit relativ großen Fehlern behaftet.

7.8. Reaktion von thermisch generiertem o-Chinodimethan (2) mit Triplett-Sauerstoff

10 ml n-Hexan (abs., Baker) sättigte man 30 Minuten bei Raumtemperatur mit molekularem Sauerstoff. Hierzu fügte man 100 µl Keton 11, 75 µl o-Xylol als inneren Standard und 850 mg Tetramethylethylen (= TME, Keton 11 : TME = 1:15). Diese Lösung wurde im Teflonautoklaven (V = 25 ml) unter 1-2 bar O₂-Druck abgeschlossen und zwei Stunden im Ölbad bei 85°C erhitzt. Danach destillierte man das n-Hexan und das überschüssige TME im leichten Wasserstrahlvakuum über eine kurze Vigreux-Kolonne (10 cm) ab. Der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch analysiert. Neben den im normalen Verhältnis gebildeten Dimeren von 2 (8 : 9 ca. 4:1) war bei δ = 5,1 ppm die charakteristische Absorption der benzyli-schen Protonen des 1,4-Dihydro-2,3-dioxanaphthalins (27) [3] zu beobachten. Im Spektrum ließen sich jedoch keine Spuren des En-Produkts 32 aus TME und Singulett-Sauerstoff

identifizieren.

Führte man die gleiche Reaktion erneut aus, setzte zusätzlich aber noch 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) zu (11 : DABCO = 1:1), so konnte im NMR-Spektrum des auf die gleiche Weise erhaltenen Rückstands kein Hinweis auf die Bildung des Peroxids 27 erhalten werden.

Die obigen Reaktionen wurden ganz analog mit einem anderen noch effektiveren Singulett-Sauerstoff-Fänger, dem 2,5-Dimethylfuran (DMFU) erneut durchgeführt.

1. 100 μ l Keton 11 + 150 μ l DMFU in 10 ml mit Sauerstoff gesättigtem Hexan
2. 100 μ l Keton 11 + 500 μ l DMFU in 10 ml mit Sauerstoff gesättigtem Hexan.

In beiden Fällen erhielt man, wie im ersten Versuch, neben etwa 72% Dimeren (8 + 9) 28% des Peroxids 27 (laut NMR).

7.9. Reaktion von 2 mit Tetracyclon (Tetraphenylcyclopentadienon (TCO))

20 mg Tetracyclon löste man in etwa 5 ml Toluol (entgast) und spülte 15 Minuten die resultierende intensiv rote Lösung mit Argon; dann fügte man noch 100 μ l Keton 11 hinzu und erhitze im geschlossenen Teflonautoklaven unter Argon 60 Minuten auf 85°C. Die resultierende Lösung zeigte eine deutliche Entfärbung.

In einem Blindversuch wurde sichergestellt, daß das Keton 11 der Grund für das fast völlige Verschwinden der roten Farbe war.

Somit muß nicht, wie Biermann behauptete [3], Singulett-Sauerstoff die Ursache für die eingetretene Entfärbung der Tetracyclonlösung sein, sondern 2 reagiert offenbar mit dem Substrat unter Entfärbung.

7.10. Abfangreaktionen des Naphthochinodimethans (3)

Einen leicht zu synthetisierenden Vorläufer für das Naphthochinodimethan (3) stellt das von Sondheimer [37] beschriebene o-Dipropadienylbenzol (37) dar, das seinerseits durch Isomerisierung des o-Dipropargylbenzols (36) erhalten wurde [37].

7.10.1. Synthese von o-Bis-jodmethylbenzol (63)

Zu einer Lösung von 25 g NaJ (166 mmol) in 150 ml Aceton fügte man eine gesättigte Lösung von 20 g o-Bis-bromomethylbenzol (76 mmol) (Fluka, purum) in Aceton und saugte nach kurzem Rühren vom ausgefallenen NaBr ab. Das Filtrat engte man am Rotationsverdampfer ein. Das Produkt ließ man in der Kälte (0°C) auskristallisieren. Nach erneutem Umkristallisieren aus Aceton erhielt man das reine Dijodid 63 in 80%iger Ausbeute.

7.10.2. Synthese von o-Dipropargylbenzol (36)

Zu etwa 0,65 mol wie üblich [42] bereitetem Acetylenmagnesiumbromid in 600 ml THF (abs.) fügte man bei Raumtemperatur unter Argon 20 g o-Bis-jodmethylbenzol (57,5 mmol) in etwa 100 ml THF (abs.) zwei Spatelspitzen (ca. 2 g) NaJ und 2-3 g

frisch bereitetes Cu_2Cl_2 und rührte 16 Stunden bei etwa 50°C unter Argon.

Die Reaktionsmischung gab man anschließend auf 500 ml NaCl-Lösung/500 ml Eis/500 ml Hexan und säuerte danach vorsichtig mit 10%iger HCl an. Nach Abtrennen der org. Phase schüttelte man noch zweimal mit je 500 ml Hexan aus. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit NaHCO_3 -Lösung, zweimal mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und zweimal mit NaCl-Lösung gewaschen und abschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel zog man am Roti ab und destillierte den Rückstand im Ölpumpenvakuum; bei etwa 70°C (Ölbad) und 0,02 Torr ging das gewünschte Produkt über. Das kristallisierende Destillat wurde aus Hexan umkristallisiert.

36: Ausbeute (nach umkristallisieren) = 3,6 g (32%)

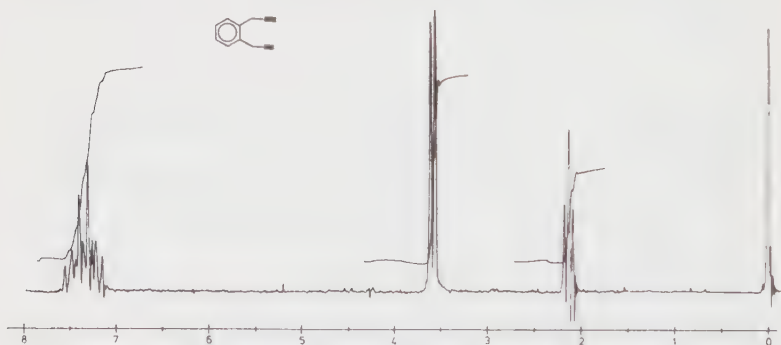


Abb. 22: NMR-Spektrum von 36 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

7.10.3. Isomerisierung des o-Dipropargylbenzols (36)
zum o-Dipropadienylbenzol (37)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinlaß, KPG-Rührer und CaCl_2 -Trockenrohr löste man unter Argonspülung (Kolben 15 Minuten mit Argon vorspülen) in 70 ml THF (abs. über LiAlH_4 unter N_2 dest.) 850 mg Kalium-tert.-Butanolat (7,6 mmol) auf und fügte zu der nicht ganz klaren Lösung 1,8 ml tert.-Butanol (19 mmol). Danach kühlte man die Mischung im Aceton/ CO_2 -Bad auf -78°C ab. Anschließend fügte man zu der gut gerührten, kalten Lösung 250 mg (1,6 mmol) des Bisacetyls 36.

Die Lösung färbte sich nach der Zugabe leicht gelb ein. Es wurde nun 8-10 Minuten unter fortwährender Kühlung (Aceton/ CO_2) und Argonspülung gerührt. Dann fügte man nacheinander 70 ml entgastes auf -78°C gekühltes Hexan bzw. eine kalte, entgaste Mischung aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 8/3$ hinzu und mischte das Gesamtvolumen kräftig durch. Man entfernte das Kühlbad und ließ Phasentrennung eintreten. Die obere Phase wurde mit Argon in einen gekühlten (Aceton/ CO_2), Argon begasten Kolben gedrückt, der Na_2SO_4 und NaHCO_3 enthielt. Der Reaktionskolben wurde erneut gekühlt und unter Rühren nochmals mit 70 ml entgastem, kaltem Hexan versetzt. Nach erneuter guter Durchmischung wurde die resultierende obere Phase auf die gleiche Weise wie oben zu dem ersten Extrakt gepumpt.

Die gesammelte org. Phase wurde kurze Zeit im kalten Zustand unter fortwährender Argonbegasung gerührt und schließlich unter Argon filtriert. Diese Lösung enthielt

als Hauptprodukt das Bisallen 37, das bei 30°C eine Lebensdauer von ca. 15 Minuten ($= t_{1/2}$) haben soll [37]. Für die Abfangreaktionen fügte man zu der noch kalten Lösung des Bisallens 37 den jeweiligen Abfänger (in Substanz oder in Lösung) und rührte dann zwei Stunden bei Raumtemperatur unter völligem Ausschluß von Licht.

7.11. Abfangprodukte des Naphthochinodimethans (3) mit Olefinen

Die Abfangprodukte des Naphthochinodimethans (3) wurden in der Regel aus den Abfangreaktionen ausgehend von Bisallen 37 direkt isoliert und charakterisiert. Nur für die Isolierung der Addukte an cis- und trans-1,2-Dichlorethylen wurden die Thermolysen von Naphthocyclobuten (42) in den jeweiligen Olefinen herangezogen.

7.11.1. Darstellung von trans- und cis-2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydroanthracen (44,4)

In 35 ml trans-1,2-Dichlorethylen (Fluka, purum, dest.) löste man 700 mg Naphthocyclobuten (42). Diese Mischung wurde in einer Glasampulle unter Argon im Vakuum abgeschmolzen und bei 240°C im Stahlautoklaven, der Hexan enthielt, 16 Std. thermolysiert. Das gewünschte Produkt wurde durch präparative Dickschichtchromatographie und Kristallisation aus 1. Hexan bzw. 2. C₂H₅OH rein erhalten

44: Weiße Kristallnadeln Ausbeute: 15%

Smp. = $140 \pm 1^\circ\text{C}$

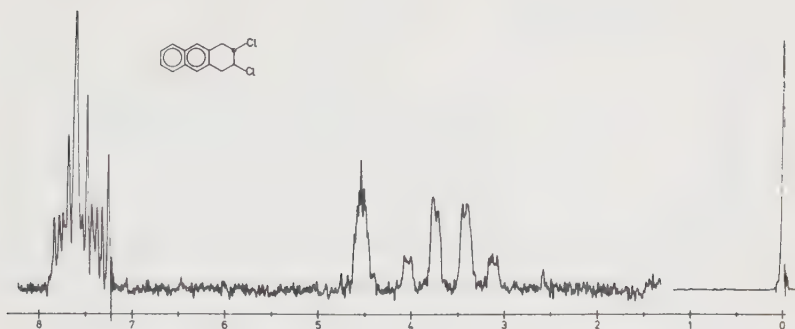


Abb. 23: NMR-Spektrum von 44 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

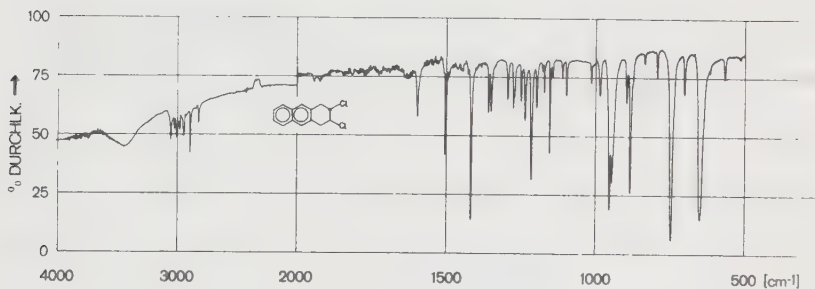


Abb. 24: IR-Spektrum von 44 (KBr)

Analog wurde die Reaktion mit 700 mg Naphthocyclobuten (42) und 35 ml *cis*-1,2-Dichlorethylen (cf. 7.1.4.) ausgeführt.

Der Reaktionsrückstand wurde direkt durch Umkristallisieren 1. Hexan, 2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 3. CCl_4 gereinigt und das gewünschte Produkt konnte in etwa 20%iger Ausbeute als weißes kristallines Material erhalten werden.

43: Smp. = 161 - 162°C

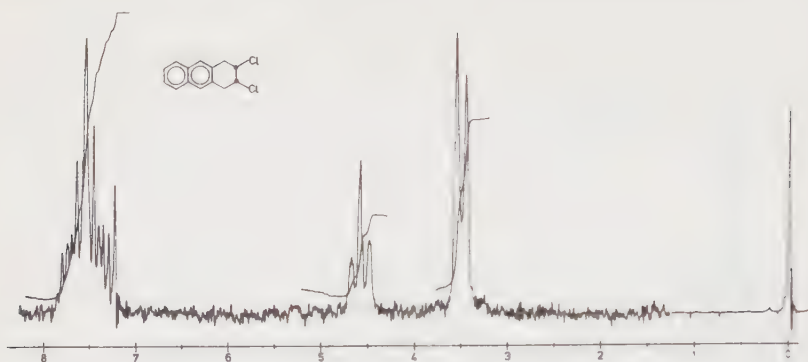


Abb. 25: NMR-Spektrum von 43 (CDCl₃, TMS, 60 MHz)

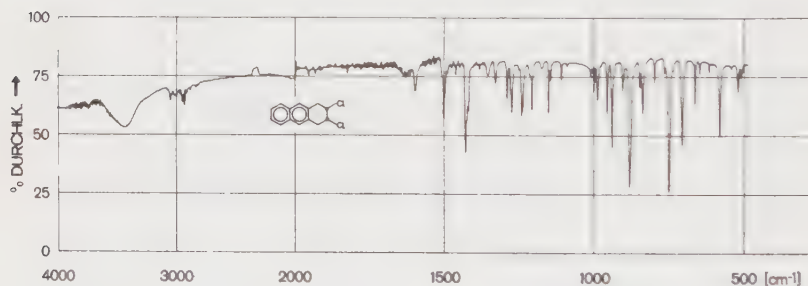


Abb. 26: IR-Spektrum von 43 (KBr)

Die beiden Isomeren (43 bzw. 44) konnten mittels HPLC analytisch getrennt werden; dabei erlaubte ihr etwa gleich intensiver, typischer Naphthalinchromophor vergleichbare Analysenempfindlichkeit.

HPLC-Bedingungen:

V_{st} = 2 ml/min

Eluat = n-Hexan

Säule = Si-60, 250 x 3,1 mm

Retentionszeiten: trans-Isomer 44 = 8,5 Min.
 cis-Isomer 43 = 17-18 Min.

7.12. Reaktionen des Naphthochinodimethans (3) mit verschiedenen Abfängern

7.12.1. Reaktion mit trans-1,2-Dichlorethylen

Zu der unter 7.10.3. erhaltenen Lösung des o-Dipropadienylbenzols (37) gab man unter Argon etwa das gleiche Volumen (ca. 100 ml) trans-1,2-Dichlorethylen (Fluka, purum, entgast) und rührte zwei Stunden bei etwa 30° unter Argon.

Laut NMR-Analyse bestand der Reaktionsrückstand der klaren Reaktionslösung aus etwa 90% trans-Addukt, neben kleinen Mengen der Isomeren des eingesetzten Bisacetyls 3 (41 bzw. 40), deren Zusammensetzung etwas mit den Reaktionsbedingungen variierte.

Laut HPLC-Analyse war nur das trans-Isomere 44 entstanden.

7.12.2. Reaktion mit cis-1,2-Dichlorethylen

Bei der analogen Reaktion mit etwa 50 ml reinem cis-Olefin konnte nach Beendigung der Reaktion neben den Isomeren des Bisacetyls 36 (40 bzw. 41) nur polymeres Material erhalten werden (weißer Niederschlag).

7.12.3. Reaktion mit Sauerstoff

Die in 7.10.3. erhaltene Lösung von 37 wurde noch in der Kälte ($T < 0^{\circ}\text{C}$) mit molekularem Sauerstoff gesättigt und anschließend bei $30^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ zwei Stunden unter fortwährendem Durchleiten von Sauerstoff gerührt. Die Lösung blieb klar und als einziges Produkt konnte in praktisch quantitativer Ausbeute das schon von Wirz [36] und Sondheimer [37] beschriebene 1,4-Dihydro-2,3-dioxaanthracen (35) erhalten werden.

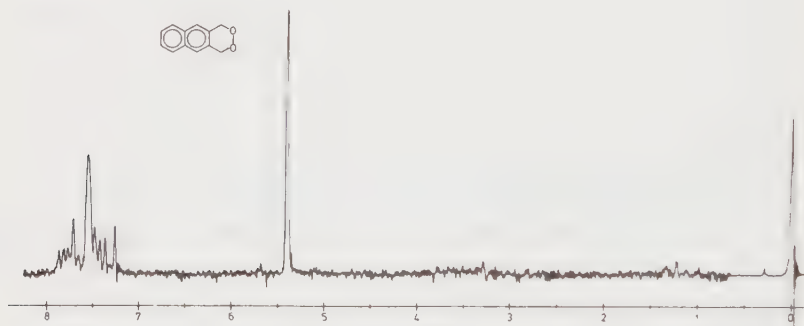


Abb. 27: NMR-Spektrum von 35 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

7.12.4. Reaktion mit Schwefeldioxid

Die unter 7.10.3. erhaltene Lösung des Bisallens 37 wurde in der Kälte mit SO_2 gesättigt und anschließend unter fortwährendem Durchleiten von SO_2 zwei Stunden bei 30°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung zeigte sich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag. Das NMR-Spektrum dieses Produktes, das nach weiterem Einengen der Reaktionslösung quantitativ erhalten wurde, zeigte, daß das gesamte

Naphthochinodimethan (3) als Sulfon 58 bzw. Sulfinester 61 (im Verhältnis 1:5,6) vom SO_2 abgefangen worden war.

Der Sulfinester 61 wurde durch präparative DC an SiO_2 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COOCH}_3 = 10/1$) vom Sulfon 58 abgetrennt und aus Aceton umkristallisiert.

61: Smp. = $174^\circ\text{C} \pm 1$ (weiße Kristalle)

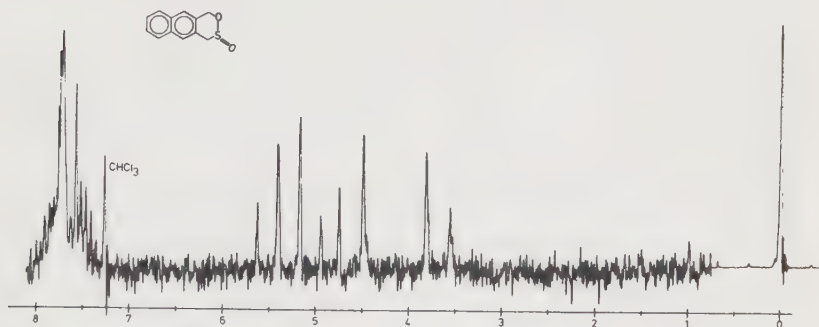


Abb. 28: NMR-Spektrum von 61 ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, TMS, 60 MHz)

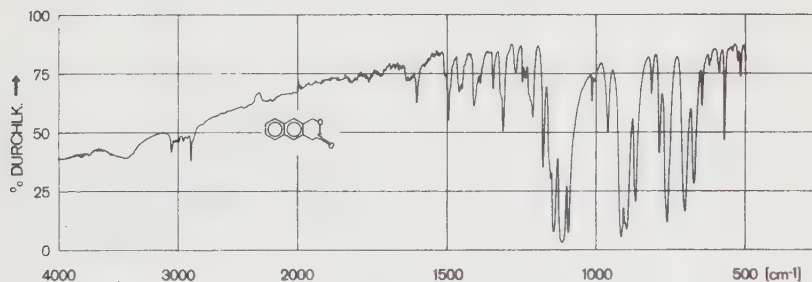


Abb. 29: IR-Spektrum von 61 (KBr)

Der Sulfinester 61 lagert sich bei 130°C mit einer Halbwertszeit von etwa 60 Minuten in das Sulfon 58 um.

7.12.5. Reaktion mit Cyclopentadien

Zu der noch kalten in 7.10.3. erhaltenen Lösung von 37 gab man 10 ml Cyclopentadien (frisch umkondensiert) und rührte anschließend die Mischung zwei Stunden unter Argon bei 30°C. Im NMR-Spektrum (nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile am Roti) war neben geringen Mengen Dicyclopentadien praktisch quantitativ (in bezug auf 37) Addukt entstanden. Der Reaktionsrückstand wurde daraufhin kurz im Ölpumpenvakuum auf 70-80°C erhitzt (um das Dicyclopentadien weitgehend zu entfernen) und anschließend aus C₂H₅OH umkristallisiert. Die erhaltene weiße, kristalline Substanz erwies sich aufgrund ihrer spektroskopischen Daten im Einklang mit der Erwartung als Diels-Alder-Addukt 47.

47: Smp. = 119°C ± 1

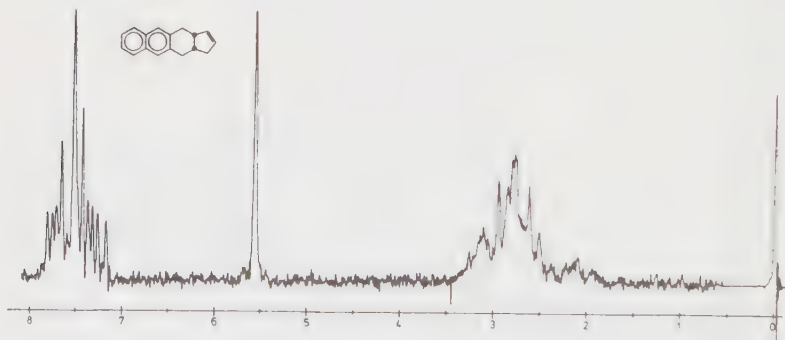


Abb. 30: NMR-Spektrum von 47 (CDCl₃, TMS, 60 MHz)

7.12.6. Reaktion mit trans-Zimtsäuremethylester

Zu der unter 7.10.3. erhaltenen Lösung von 37 gab man eine Lösung von 1 g trans-Zimtsäuremethylester in 10 ml CH_2Cl_2 und ließ bei 30°C zwei Stunden unter Argon rühren. Die Lösung war nach Ablauf der Reaktionszeit klar geblieben. Das Lösungsmittelgemisch zog man am Roti ab und den überschüssigen trans-Zimtsäuremethylester destillierte man bei $80-90^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum weitgehendst ab. Der Rückstand wurde aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ umkristallisiert. Es handelte sich um das in quantitativer Ausbeute gebildete Diels-Alder-Addukt 45 aus Naphthochinodimethan (3) und trans-Zimtsäuremethylester.

45: Smp. (weiße Kristallnadeln) = $124^\circ\text{C} \pm 1$

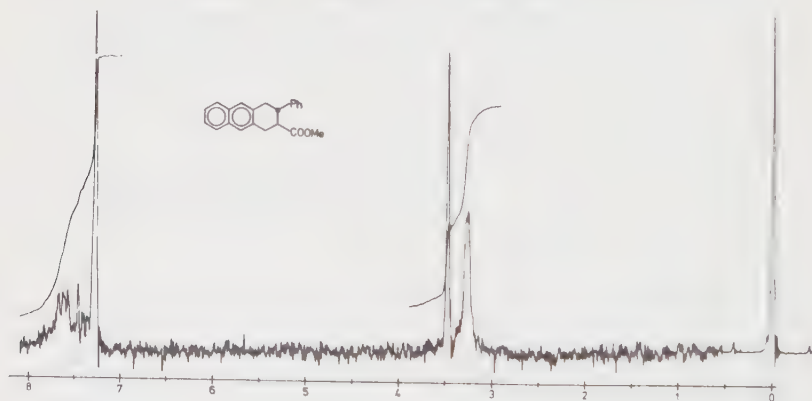


Abb. 32: NMR-Spektrum von 45 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

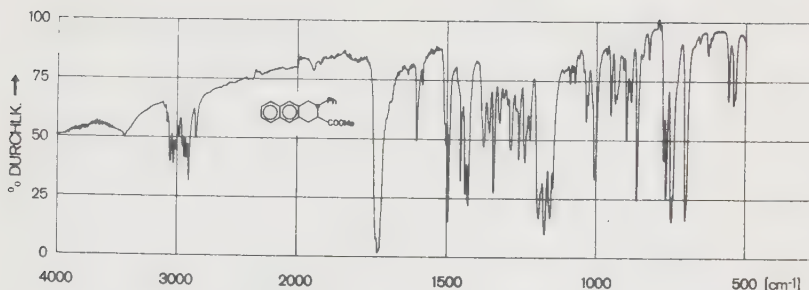


Abb. 33: IR-Spektrum von 45 (KBr)

7.12.7. Reaktion mit cis-Zimtsäuremethylester

Der in diesem Versuch eingesetzte cis-Zimtsäuremethylester war aus einem zur Verfügung stehenden Isomerengemisch destillativ auf etwa 99,5 - 99,8%ig angereichert worden. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Reinheitsgrad aufgrund der größeren Reaktivität des trans-Isomeren (s.u.) zur Klärung der Frage nach der Stereospezifität der Abfangreaktion mit Naphthochinodimethan (3) nicht ausreichte. Der cis-Ester wurde daher durch präp. Flüssigkeitsniederdruckchromatographie (SiO_2 , $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2/8$) gereinigt. Gaschromatographisch ließ sich die Spur trans-Ester im Produkt schließlich nicht mehr quantitativ nachweisen ($R \geq 99,98\%$). Führt man die Abfangreaktion analog zu 7.12.6. mit 3 g so gereinigtem cis-Zimtsäuremethylester aus, so isolierte man neben geringen Mengen polymeren Materials, die durch Filtration entfernt wurden, durch anschließende Kristallisation

(C₂H₅OH/CH₃OH) das gewünschte Produkt 46.

46: Smp. (weiße Nadeln) = 91°C ± 1

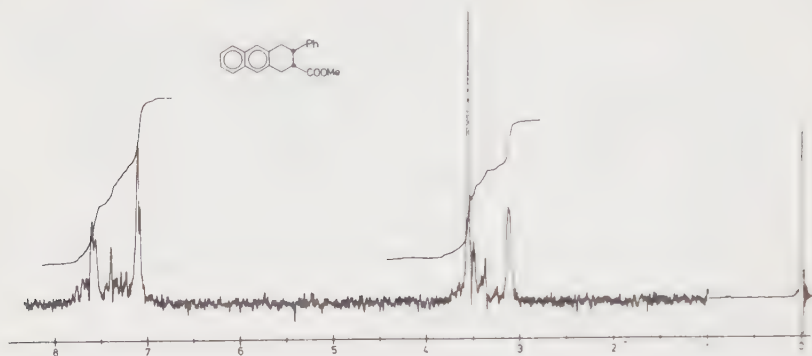


Abb. 34: NMR-Spektrum von 46 (CDCl₃, TMS, 60 MHz)

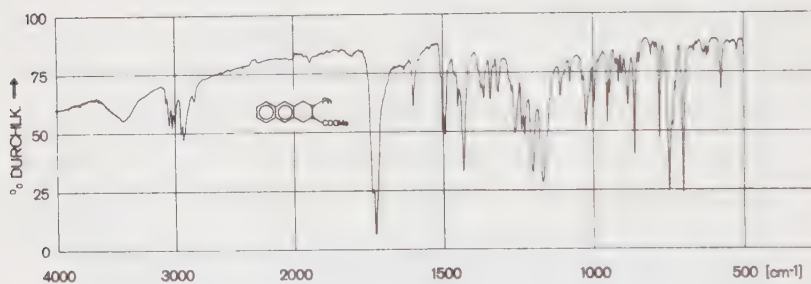


Abb. 35: IR-Spektrum von 46 (KBr)

HPLC-Bedingungen:

V_{St} = 2 ml/min

Eluat = n-Hexan + 0,45% THF

Säule = Si-100, 250 × 3,1 mm

Retentionszeiten:	trans-Isomer	<u>45</u>	=	8,5 Min.
	cis-Isomer	<u>46</u>	=	9,5 Min.

Zur Analyse der Stereospezifität führte man die analoge Reaktion mit nur etwa 400 mg reinem cis-Ester aus; dabei nahm man in Kauf, daß sich eine erhebliche Menge polymeres Material bildete, das sich jedoch leicht durch anschließende Filtration entfernen ließ. Das Filtrat wurde eingeeengt und direkt mittels HPLC analysiert.

Es zeigte sich, daß die Abfangreaktion mit cis- und trans-Zimtsäuremethylester im Rahmen der Analytik (99,9%) stereospezifisch verliefen. Im UV-Spektrum wiesen beide Isomeren (45 bzw. 46) praktisch kongruente Spektren mit typischem Naphthalinchromophor auf.

7.12.8. Reaktion mit Maleinsäure- und Fumarsäurediethylester

Der für die Reaktion verwendete Maleinsäurediethylester wurde durch präp. Niederdruckflüssigkeitschromatographie (SiO_2 , Hexan/ Et_2O = 7/3) des kommerziell erhältlichen Esters (Fluka, purum) rein isoliert.

Die bekannten Abfangprodukte 38 und 39 wurden in Analogie zu den obigen Reaktionen hergestellt, isoliert und charakterisiert. Es genügten jedoch in beiden Fällen etwa 400 mg Ester, um bei einem Ansatz von 250 mg Bisacetylen 36 das völlige Ausbleiben von Polymerenbildung zu beobachten.

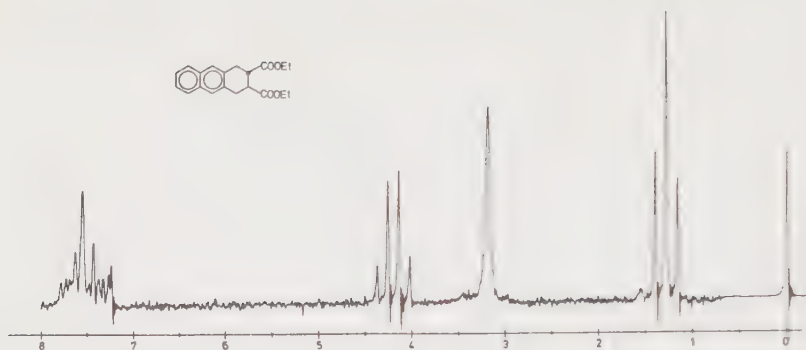


Abb. 36: NMR-Spektrum von 38 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

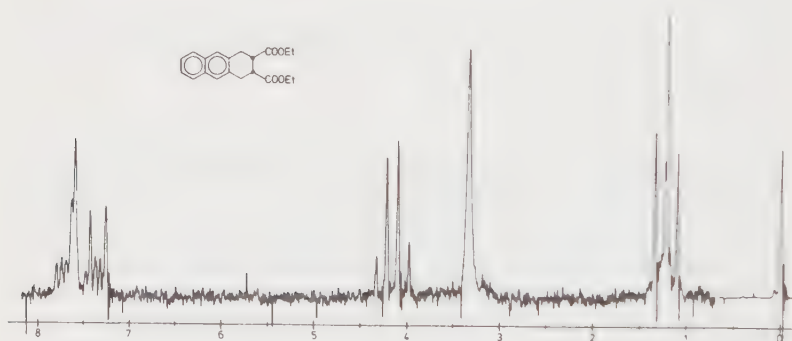


Abb. 37: NMR-Spektrum von 39 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

HPLC-Bedingungen:

V_{St} = 2 ml/min

Eluat = Hexan + 1% THF

Säule = Si-100, 250 x 3,1 mm

Retentionszeiten:	trans-Isomer	<u>38</u>	= 12,7 Min.
	cis-Isomer	<u>39</u>	= 16,3 Min.

Analysierte man die Reaktionsgemische direkt nach Abziehen der Lösungsmittel mittels der oben angegebenen HPLC-Analytik, so zeigte es sich, daß auch diese Reaktionen völlig stereospezifisch verliefen.

7.12.9. Konkurrenzkonstante von cis- und trans-Zimtsäuremethylester bei der Reaktion mit Naphthochinodimethan (3)

Aus 24,1 g 98,5%igem cis-Zimtsäuremethylester und 1,4 g reinem trans-Zimtsäuremethylester wurde ein Gemisch hergestellt, das die beiden Ester etwa im Verhältnis 93% (cis) und 7% (trans) enthielt. Fügte man diese Mischung zu der kalten unter 7.10.3. erhaltenen Lösung des Bisallens 37 und ließ wie üblich reagieren, so konnte man nach Abdestillieren der überschüssigen Mengen der Ester im NMR-Spektrum aus der Integration der scharfen O-CH₃-Gruppen das Verhältnis der gebildeten Isomeren bestimmen:

Ergebnis: ~ 40% cis -Addukt 46
 ~ 60% trans-Addukt 45 .

Dieses Ergebnis wurde auch in der HPLC-Analyse bestätigt:

Mit dem Ansatz:

$$\frac{\text{Menge trans-Add. } \underline{45}}{\text{Menge cis -Add. } \underline{46}} = \frac{k_{\text{trans}} \cdot [\text{trans-Ester}]}{k_{\text{cis}} \cdot [\text{cis-Ester}]}$$

errechnet sich ein Verhältnis von

$$\frac{k_{\text{trans}}}{k_{\text{cis}}} = 20 (\pm 2) .$$

Naphthochinodimethan (3) reagiert bei 30°C, also etwa 20mal schneller mit trans-Zimtsäuremethylester als mit dem cis-Isomeren.

7.13. Abfangreaktionen des Anthrochinodimethans (4)

Einen leicht zu synthetisierenden Vorläufer für das Anthrochinodimethan (4) stellt das 2,3-Dipropadienyl-naphthalin (49) dar [37], das seinerseits durch basenkatalysierte Isomerisierung des 2,3-Dipropargyl-naphthalins (48), dessen Synthese im folgenden beschrieben wird, zugänglich ist [37].

7.13.1. Synthese von 2,3-Bis-jodmethylnaphthalin (64)

Zu einer Lösung von 14 g NaJ (93 mmol) in 80 g warmem Aceton gab man unter Rühren eine Lösung von 12 g 2,3-Bis-bromomethylnaphthalin (38 mmol) in etwa 400 ml warmem Aceton, sofort setzte Trübung ein und vom ausgefallenen NaBr wurde augenblicklich abgenutscht. Das Filtrat wurde am Roti eingengt, und die im Kühlschrank aus der Lösung ausfallenden Kristalle wurden abgenutscht, mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen und nach dem Trocknen im Exsikkator für die folgende Reaktion eingesetzt.

64: Ausbeute = 13-14 g (83 - 90%)

7.13.2. Synthese von 2,3-Dipropargylnaphthalin (48)

Zu etwa 0,57 mol wie üblich [42] bereitetem Acetylenmagnesiumbromid in 500 ml THF (abs.) fügte man bei etwa 40°C unter Argon 12 g 2,3-Bis-jodmethylnaphthalin (64) (30 mmol) in ca. 150 ml THF (abs.), 2-3 g NaJ und 2-3 g frisch bereitetes Cu_2Cl_2 . Man rührte anschließend 16 Stunden bei etwa 50°C unter Argon. Die anschließende Aufarbeitung erfolgte wie unter 7.10.2. beschrieben.

Zur Isolierung des Produkts 48 digerierte man das gelbliche Öl, das nach der Aufarbeitung und Abziehen der Lösungsmittel übrig blieb, in etwa 200 ml Hexan/ CCl_4 = 5/1 und filtrierte ab. Das Filtrat engte man auf ca. 30 ml ein und gab es auf eine kurze Säule (20 cm) mit Al_2O_3 (Sauer, I, Merck) und eluierte mit Hexan/ CCl_4 = 10/1. Die ersten 300-400 ml farbloses Eluat enthielten in der Regel das gesamte Produkt. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel verblieb ein fast weißer, kristalliner Rückstand, der durch Sublimation bei 70-80°C im Ölpumpenvakuum (0,02 Torr) weiter gereinigt wurde.

48: Ausbeute = 1,2 g (20%)

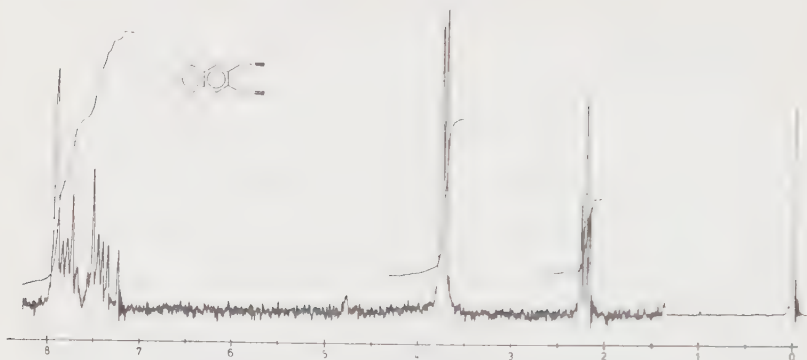


Abb. 38: NMR-Spektrum von 48 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

7.13.3. Isomerisierung des 2,3-Dipropargylnaphthalins (48)
zum 2,3-Dipropadienylnaphthalin (49)

Die Reaktion wurde mit gleichen Molmengen und unter gleichen Bedingungen ausgeführt, wie in 7.10.3. beschrieben wurde.

7.13.4. Reaktionen des Anthrochinodimithans 4 mit verschiedenen Abfängern

Die Abfangreaktionen wurden ganz analog zu denen mit dem Naphthochinodimethan (3) durchgeführt. Aufgrund der langsameren Isomerisierung von 49 zum Anthrochinodimethan (4) wurden die Reaktionen jedoch im Temperaturbereich zwischen 40 und 50°C ausgeführt.

7.13.5. Reaktion mit trans-Zimtsäuremethylester

Ansatz: 2 g trans-Zimtsäuremethylester

Durchführung: cf. 7.12.6. und 7.13.4.

Isolierung: Nach Abdestillieren des überschüssigen Esters,
Kristallisation aus C_2H_5OH/CH_3OH

55: Smp. (gelbliches Pulver) = $181^{\circ}C$

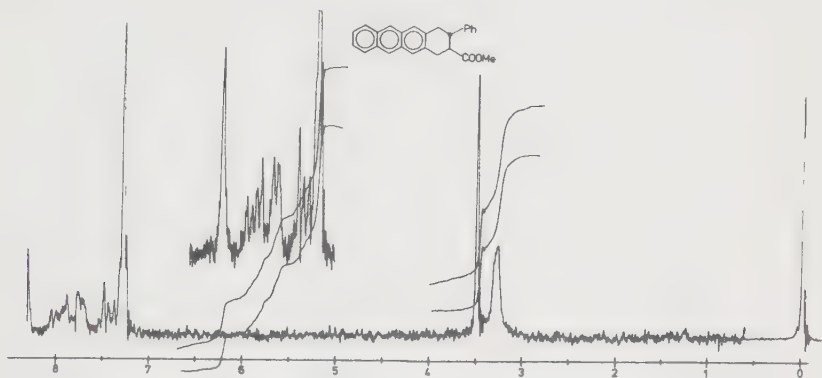


Abb. 39: NMR-Spektrum von 55 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

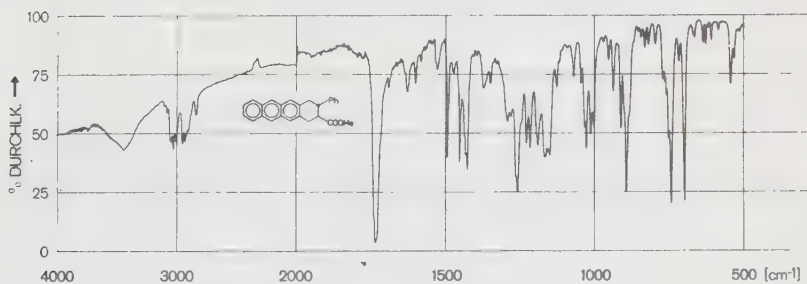


Abb. 40: IR-Spektrum von 55 (KBr)

7.13.6. Reaktion mit cis-Zimtsäuremethylester

Ansatz: 3 g cis-Zimtsäuremethylester ($R \geq 99,98$)

Durchführung: Cf. 7.12.7. und 7.13.4.

Isolierung von 56: Nach Filtration der Reaktionsmischung (geringe Mengen polymeres Material) und Abdestillieren des überschüssigen Esters im Ölpumpenvakuum, DC-Trennung (SiO_2 , Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2:1$) und Kristallisation ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{Aceton}$).

56: Smp. = $142^\circ \text{C} \pm 1$

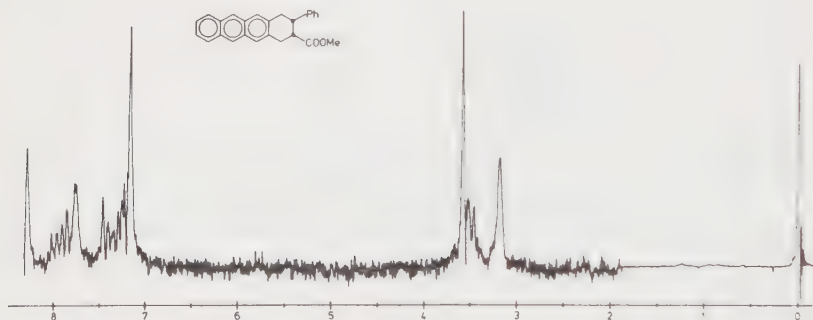


Abb. 41: NMR-Spektrum von 56 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

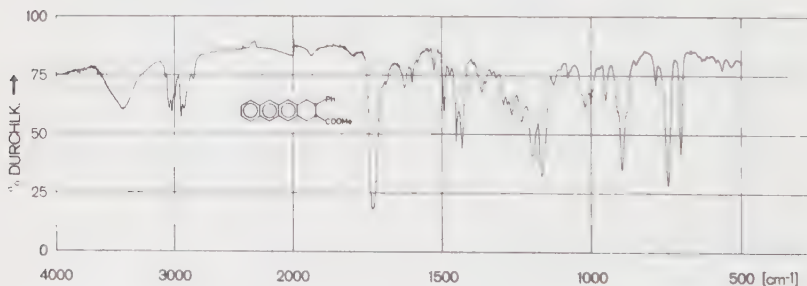


Abb. 42: IR-Spektrum von 56 (KBr)

HPLC-Bedingungen:

$V_{St} = 2 \text{ ml/min}$

Eluat = Hexan + 0,65% THF

Säule = Si-100, 250 x 3,1 mm

Retentionszeiten: trans-Addukt 55 = 9,8 Min.

cis -Addukt 56 = 11 Min.

Analysierte man das rohe Reaktionsgemisch einer analogen Reaktion unter Verwendung von nur 0,5 g cis-Zimtsäuremethylester in der HPLC, so konnte kein trans-Addukt 55 festgestellt werden.

Bei der Reaktion mit trans-Zimtsäure fand man in keinem Fall einen Hinweis auf die Bildung von cis-Addukt 56.

Die Stereospezifität ist auch in diesem Fall mindestens 99,9%ig.

7.13.7. Reaktion mit Cyclopentadien

Ansatz: 5 ml Cyclopentadien

Durchführung: Cf. 7.12.5., cf. 7.13.4.

Isolierung: Kristallisation aus C_2H_5OH /Aceton.

Die HPLC-Analyse zeigte, daß das rohe Reaktionsprodukt praktisch einheitlich war (~99%) und nur eine kleine Verunreinigung (~0,5%), die eventuell dem [4+4]-Addukt zugeordnet werden könnte, vorhanden war.

HPCL-Bedingungen:

$V_{St} = 2 \text{ ml/min}$

Eluat = Hexan

Säule = Si-100, 250 x 3,1 mm

Retentionszeiten: [4+2] -Addukt 57 = 3,9 Min.
 ([4+4] -Addukt) ? = 4,7 Min.

57: Smp. (gelbes Pulver) = 227°C (zers.)

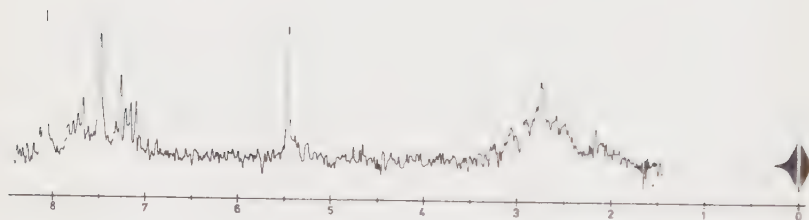


Abb. 43: NMR-Spektrum von 57 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

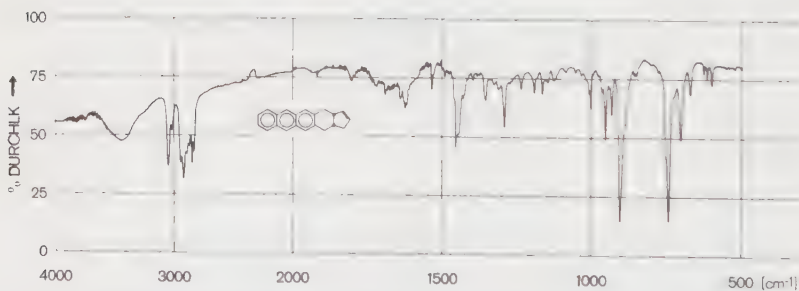


Abb. 44: IR-Spektrum von 57 (KBr)

7.14. Synthese von Anthrocyclobuten (60)

7.14.1. Abfangreaktion des Anthrochinodimethans (4) mit Schwefeldioxid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinlaß, KPG-Rührer und CaCl_2 -Trockenrohr löste man unter Argonbegasung in 70 ml THF (abs., über LiAlH_4 unter N_2 dest.) 850 mg Kalium-tert.-butanolat (7,6 mmol) und fügte zu der nicht ganz klaren Lösung 2,5 ml tert.-Butanol (27 mmol). Danach kühlte man die Mischung im Aceton/ CO_2 -Bad auf -70°C ab. Anschließend fügte man zu der gut gerührten kalten Lösung 750 mg des Bisacetylens (48) (3,7 mmol). Die Lösung färbte sich nach der Zugabe gelb. Nach sieben Minuten fügte man nacheinander 60 ml entgastes, auf -70°C gekühltes, Hexan bzw. eine kalte entgaste Mischung aus Methanol/Wasser (8:3) hinzu und rührte das Gesamtvolumen kräftig durch. Man entfernte das Kühlbad und ließ Phasentrennung eintreten. Die obere leicht gelbliche Phase wurde mit Argon in einen gekühlten (Aceton/ CO_2), mit Argon begasten Kolben gedrückt, der Na_2SO_4 und NaHCO_3 enthielt. Der Reaktionskolben wurde erneut gekühlt und nochmals mit 60 ml kaltem, entgastem Hexan versetzt. Nach erfolgter guter Durchmischung und Phasentrennung wurde die obere Phase, wie oben beschrieben, abgetrennt. Diese Prozedur wurde dann noch zweimal wiederholt.

Die gesammelte org. Phase wurde anschließend noch in der Kälte unter fortwährender Argonbegasung gerührt und dann unter Argon filtriert.

In die noch kalte Lösung leitete man 10 Minuten SO_2 ein und ließ dann zwei Stunden bei 40°C unter fortwährender SO_2 -Einleitung reagieren. Schon nach kurzer Zeit konnte man die Bildung eines farblosen, mikrokristallinen Niederschlags erkennen. Nach beendeter Reaktion saugte man den Niederschlag ab und erhielt etwa 400 mg Produkt. Das IR-Spektrum dieses Produktes ließ durch Vergleich erkennen, daß der ausgefallene Niederschlag in der Hauptsache aus dem Sulfinester (62) bestand. Licht hatte auf die Ausbeute (ca. 40%) und die Produktzusammensetzung keinen Einfluß. Die Unlöslichkeit des Sulfinesters 62 in den üblichen org. Lösungsmitteln verhinderte die Aufnahme eines NMR-Spektrums.

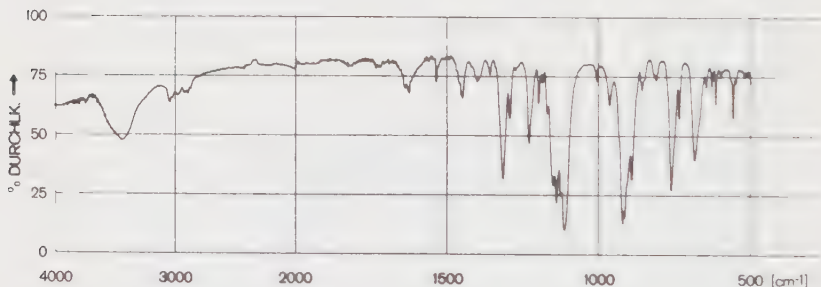


Abb. 45: IR-Spektrum von 62 (KBr)

7.14.2. Thermolyse des Sulfinesters 62 und Isolierung des Anthrocyclobutens (60)

800 mg des Sulfinesters 62 (3 mmol) in einem mit Argon gespülten 50 ml Zweihalskolben versetzte man mit ca. 15 ml Phthalsäuredi-n-butylester (Sdp. = 340°C). Mit aufgesetzter Zinkeapparatur (Luftkühlung) und unter leichter Argon-

spülung wurde die Reaktionsmischung mit einem Bunsenbrenner 20-30 Minuten kräftig zum Sieden erhitzt. Nachdem der größte Teil des Esters überdestilliert war, brach man die Thermolyse ab. Die Reste aus dem Reaktionskolben wurden dann mit ca. 20 ml C_2H_5OH in den Auffangkolben gespült und das so erhaltene Gemisch mit einer Lösung von 8 g KOH in 20 ml H_2O versetzt und anschließend eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten goß man die Mischung auf gesättigte NaCl-Lösung (gleiches Volumen) und ca. 50 ml Hexan/ Et_2O (3:1), dabei fiel unlösliches Material an. Die org. Phase wurde dann nach kräftigem Schütteln abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit jeweils 50 ml Hexan/ Et_2O (3:1) extrahiert und die erhaltenen org. Phasen wurden nach dem üblichen Waschen über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abziehen der org. Lösungsmittel zurückbleibende feste Rückstand (Geruch nach n-Butanol) wurde anschließend durch Chromatographie (DC-Fertigplatten, SiO_2 , Hexan/ CH_2Cl_2 = 4:1) vorge-reinigt.

Man erhielt danach etwa 150-200 mg eines Gemisches aus 85% Anthrocyclobuten (60) und 15% 2,3-Dimethylanthrocen.

Durch die präp. HPLC (Reverse-Face, C_{18} , CH_3OH/H_2O = 8:2) wurde das Anthrocyclobuten (60) zur spektroskopischen Charakterisierung gereinigt. Nach erfolgter HPLC-Trennung mußte das Anthrocyclobuten (60) zur Abtrennung geringer Mengen eluierter Phase (C_{18}) noch zusätzlich aus PÄ 120-140 umkristallisiert werden.

60 [45]: Smp. (farblose Nadeln) = $244^{\circ}\text{C} \pm 1$

lt. Lit. [45] = $245 - 247^{\circ}\text{C}$

$\text{M}^+ = 204$ (100%)

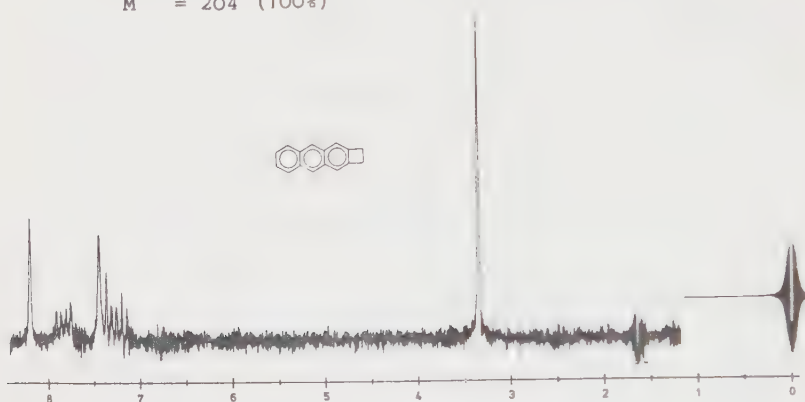


Abb. 46: NMR-Spektrum von 60 (CDCl_3 , TMS, 60 MHz)

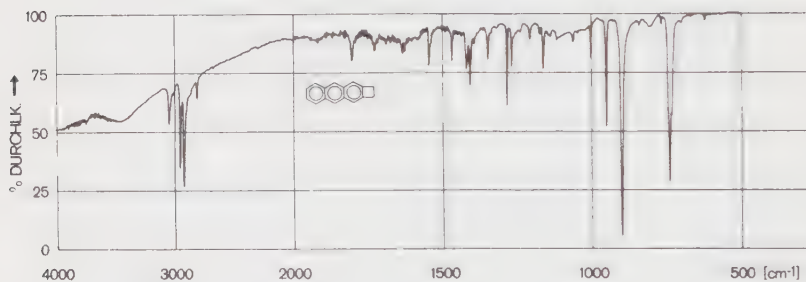


Abb. 47: IR-Spektrum von 60 (KBr)

8. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. Wentrup, "Reaktive Zwischenstufen I", Thieme, Stuttgart 1979
- [2] L. Salem und C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972)
- [3] M. Biermann, Dissertation, Bochum 1977
- [4] a) W.R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. 85, 510 (1973)
b) W.R. Roth, M. Heiber und G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973)
c) W.R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. 85, 512 (1973)
- [5] W. Grimme und H.-J. Rother, Angew. Chem. 85, 512 (1973)
- [6] N.L. Bauld und C.-S. Chang, J. Am. Chem. Soc. 94, 7593 (1972)
- [7] K. Jelich, Dissertation, Bochum 1980
- [8] E. Heilbronner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Bd. I, II, Verlag Chemie, Weinheim 1968
- [9] a) M. Diatkina und J. Syrkin, Acta Physicochim. U.R.S.S. 21, 23 und 641 (1946), zitiert in: N.S. Hush, J. Polym. Sci. 11, 289 (1953)
b) A. Pullmann, G. Berthier und B. Pullmann, Bull. Soc. Chim. Fr. 15, 450 (1948)
- [10] G.J. Gleicher, D.D. Newkirk und J.C. Arnold, J. Am. Chem. Soc. 95, 2526 (1973)
- [11] N.C. Baird, J. Am. Chem. Soc. 94, 4941 (1972)
- [12] H. Huisgen und H. Seidl, Tetrahedron Lett. 3381 (1964)
- [13] C.A. Carpino, J. Am. Chem. Soc. 84, 2196 (1962)

- [14] a) C.R. Flynn und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 95, 5802 (1973)
b) C.R. Flynn und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 96, 3280 (1974)
- [15] D.A. Ben-Efrain und F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 313 (1963)
- [16] L.A. Errede, J. Am. Chem. Soc. 83, 949 (1961)
- [17] A.C. Cope und S.W. Fenton, J. Am. Chem. Soc. 73, 1668 (1951)
- [18] M.P. Cava und A.A. Dena, J. Am. Chem. Soc. 81, 4266 (1959)
- [19] E. Gutbertson und D.D. MacNicol, Tetrahedron Lett. 1893 (1975)
- [20] R.J. Spangler und J.H. Kim, Synthesis 107 (1973)
- [21] Y. Ito, M. Nakatsuka und T. Saegusa, J. Am. Chem. Soc. 102, 863 (1980)
- [22] R. Wheland und P.D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 95, 4003 (1973)
- [23] P.D. Bartlett, K. Hummel, S.P. Elliott und R.A. Minus, J. Am. Chem. Soc. 94, 2898 (1972)
- [24] K. Alder und M. Fremery, Tetrahedron 14, 190 (1961)
- [25] R.B. Woodward und R. Hoffmann, "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim 1970
- [26] T. Asano und W.J. Le Noble, Chem. Rev. 78, 407 (1978) und dort zitierte Literatur
- [27] G. Jenner, Angew. Chem. 87[°], 186 (1975)

- [28] F.R. Jensen, W.E. Coleman und A.J. Berlin, Tetrahedron Lett. 15 (1962)
- [29] J.R. Du Menoir und J.F. King, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 541 (1972)
- [30] F. Jung, M. Molin, R. van den Elzen und T. Durst, J. Am. Chem. Soc. 96, 935 (1974)
- [31] R.F. Heldeweg und H. Hogeveen, J. Am. Chem. Soc. 98, 2341 (1976)
- [32] B. Rånby und J.F. Rabek, "Singlet Oxygen", J. Wiley & Sons, New York 1978
- [33] M. Bartmann, Diplomarbeit, Bochum 1978
- [34] H. Hermann, G. Koltzenburg und D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 77, 677 (1973)
- [35] J. Sauer, H. Wiest und A. Mielest, Chem. Ber. 97, 3183 (1964)
- [36] M. Gisin und J. Wirz, Helv. Chim. Acta 59, 2273 (1976)
- [37] C.M. Bowes, D.F. Montecalvo und F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 3181 (1973)
- [38] M.P. Cava und R.L. Shirley, J. Am. Chem. Soc. 82, 654 (1960)
- [39] J.A. Olivier und P.A. Ongley, Chem. a. Ind. 1024 (1966)
- [40] R. Chavanne, Chem. Zentralblatt 1912 II, 1006
- [41] a) A.C. Cope, R.A. Pike und C.F. Spencer, J. Am. Chem. Soc. 75, 3212 (1953)

- b) J.L. Coke und M.C. Mourning, J. Am. Chem. Soc. 90, 5561 (1968)
- [42] Org. Syn. Coll. Vol. 4, 792 (1963)
- [43] H.R. Buys, C.H. Leeuwestein und E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1233 (1969)
- [44] a) K.N. Campbell und M.J. O'Connor, J. Am. Chem. Soc. 61, 2897 (1939)
b) C.M. Foltz und B. Witkop, J. Am. Chem. Soc. 79, 201 (1957)
- [45] R.P. Thummel, W.E. Cravey und W. Nutakul, J. Org. Chem. 43, 2473 (1978)
- [46] J. Wirz, Vortrag, Bochum 1980
- [47] N.L. Bauld. F.R. Farr und Chin-Shan Chang, Tetrahedron Lett. 2443 (1972)

L e b e n s l a u f

15. Jan. 1954 geboren in Werl (Westf.) als zweiter Sohn des Justizamtsrats Eduard Bartmann und seiner Ehefrau Anneliese, geb. Rohrer. Beide Eltern sind inzwischen verstorben.
Mein Bruder praktiziert heute als selbständiger Rechtsanwalt in Werl.
- April 1960 Volksschule in Werl
- April 1964 Städtisches Mariengymnasium in Werl
15. Mai 1972 Abitur
1. Juni 1972 Einberufung in die Bundeswehr zur Ableistung des Grundwehrdienstes
28. Aug. 1973 Entlassung aus der Bundeswehr als Hauptgefreiter d.R.
10. Okt. 1973 Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum in der Fachrichtung Chemie; angestrebter Studienabschluß: Dipl.-Chemiker
- April 1978 Erlangung des akad. Grads Dipl.-Chem. nach Ablegung der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung und Durchführung einer sechsmonatigen Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth
- April 1978 -
April 1980 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth

Offsetdruck
GmbH & Co. KG

88 Bamberg Hohe-Kreuz-Str 9b

M. SCHADEL

» Tel. 0951/54414 » 52461 «